

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XV.

---

I. *Photometrische Untersuchungen;*  
von E. Ketteler und C. Pulfrich.

---

1. In einer im vorigen Jahre von uns durchgeführten Experimentaluntersuchung<sup>1)</sup> über den Zusammenhang zwischen Refraction und Absorption des Lichtes wurden verschieden concentrirte alkoholische Cyaninlösungen gleichzeitig photometrisch und spectrometrisch geprüft, die so gewonnenen beiderlei Curven wurden sodann theoretisch berechnet, und dabei ergab sich für die einander entsprechenden Constanten in der That nahezu die von der Theorie geforderte Identität.

Der rechnende Theil der damaligen Arbeit beruhte indess auf der nur näherungsweise zulässigen Voraussetzung, dass der Absorptionsstreifen des Cyanin als ein einfacher und daher symmetrischer aufgefasst werden dürfe. Infolge dessen stellten sich die Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung zunächst für die Absorptionscurven auf der violetten Seite ihres Abfalles anders als auf der rothen und überschritten hier vielfach die Beobachtungsfehler. Aus diesem letzteren Grunde wich dann auch der der rothen Seite benachbarte Theil der berechneten Refractionscurve in den der Beobachtung noch zugänglichen Grenzpunkten zum Theil erheblich von der experimentellen ab.

Der Gedanke, dass die überwiegende Mehrzahl der in der Natur vorkommenden Mittel im Sinne der Theorie zusammengesetzter Art sei, ist in der Arbeit mehrfach ausgesprochen. Wir haben ihn zum Ausgangspunkte der gegenwärtigen neuen Untersuchung genommen. Dieselbe zerfällt

---

1) Ketteler, Wied. Ann. 12, p. 481. 1881.

in vier Theile. In den beiden ersten experimentellen sind die Absorptionscurven einiger farbiger Flüssigkeiten mit grösstmöglicher Genauigkeit gemessen, und enthalten dieselben zugleich eine eingehende Kritik des dazu benutzten Glan'schen Photometers. Der dritte Theil beschäftigt sich mit der Zerlegbarkeit der Absorptionsberge in zwei oder mehrere Einzelberge. Im vierten endlich findet man eine Neuberechnung der früheren Refractionscurven auf Grundlage der so gewonnenen neuen theoretischen Absorptionscurven des Cyanin.

I. Zur optischen Absorptiometrie. Handhabung des Glan'schen Photometers.

2. Theorie des Photometers.<sup>1)</sup> Wir denken uns zwei in Beziehung auf ihre Absorption zu vergleichende Mittel in die Form planparalleler Platten gebracht; die eine bedecke die obere, die andere die untere Spalthälfte des Glan'schen Apparates. Wir machen ferner die Voraussetzung, die Dicken derselben ( $d_1, d_2$ ) seien so bemessen, dass nur Licht, welches die Platten ein einziges Mal durchlaufen, in merklicher Weise zum Austritt kommt, und nehmen endlich an, dass es praktisch ausreichende Mittel gebe, den äusseren wie inneren Reflexionsverlust für beide Platten gleich zu machen. Es werden dann die Austrittsamplituden, abgesehen von den zuzugebenden Exponentialfactoren, den Eintrittsamplituden proportional. Wenn demnach die Intensitäten des auf beide Platten fallenden Lichtes  $A_1^2, A_2^2$  heissen, wenn  $\lambda$  die Wellenlänge desselben und  $b_1, b_2$  die bezüglichlichen Extinctionscoefficienten sind, so besteht zwischen ihnen und dem Drehungsmittel  $\alpha$  des Nicols, welcher beide senkrecht zu einander polarisirte Spectralbilder auf gleiche Lichtstärke bringt, die Beziehung:

$$A_1 e^{-\frac{2\pi}{\lambda} b_1 d_1} c_1 \sin \alpha = A_2 e^{-\frac{2\pi}{\lambda} b_2 d_2} c_2 \cos \alpha,$$

unter  $c_1, c_2$  zwei Schwächungscoefficienten des zerlegenden doppeltbrechenden Prismas verstanden, die sich indess für

1) Glan, Wied. Ann. 1. p. 351. 1877.

Kalkspath nach den bekannten Versuchen Wild's kaum von einander unterscheiden. Man hat folglich:

$$(1) \quad e^{\frac{2\pi}{\lambda}(b_1 d_1 - b_2 d_2)} = \frac{A_1 c_1}{A_2 c_2} \operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha'}.$$

Und da für die Bedingung:

$$b_1 d_1 - b_2 d_2 = 0,$$

oder specieller:

$$b_1 = b_2 = 0, \quad d_1 = d_2 = 0$$

$\alpha = \alpha'$  wird, so ist damit die Ermittlung der Constanten  $\alpha'$  ermöglicht. Dieselbe ist wesentlich eine Function der directen Beleuchtung der beiden Spaltheilften, und sofern dieselben bei der Glan'schen Einrichtung um mehrere Millimeter von einander abstehen, stets durch besondere Versuche festzustellen.

Aus Gleichung (1) berechnet sich  $b_1$ , wenn alle übrigen Grössen bekannt sind. Wäre insbesondere  $b_2 d_2$  sehr klein, so gelangt man durch folgende Entwicklung zu einem einfacheren Ausdruck.

Zunächst möge für  $d_1 = 0$  die Beziehung gelten:

$$e^{-\frac{2\pi}{\lambda} b_2 d_2} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha'_2},$$

in welcher offenbar  $\alpha'_2 > \alpha_2$  ist. Dividirt man hiermit in Gleichung (1), so wird:

$$e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 d_1} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha'} \frac{\operatorname{tg} \alpha'_2}{\operatorname{tg} \alpha_2}.$$

Nun unterscheiden sich bei der experimentellen Ausführung  $\alpha$ ,  $\alpha'_2$  und darum der Voraussetzung zufolge auch  $\alpha_2$  sehr wenig von  $45^\circ$ . So lange daher  $\alpha'_2 - \alpha_2 = \delta$  innerhalb eines Grades bleibt, wird sich mit genügender Näherung setzen lassen:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha'_2}{\operatorname{tg} \alpha_2} = 1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha'_2 - \operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_2} = 1 + \frac{\delta}{\operatorname{tg} \alpha_2 \cos^2 \alpha_2}$$

und weiter:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha'} \frac{\operatorname{tg} \alpha'_2}{\operatorname{tg} \alpha_2} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha'} \frac{1}{1 - \frac{\delta}{\operatorname{tg} \alpha' \cos^2 \alpha'}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} (\alpha' - \delta)}.$$

Demnach hat man, wenn noch statt  $b_1, d_1$  einfacher  $b, d$  geschrieben wird:

$$(2) \quad e^{\frac{2\pi}{\lambda} b d} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} (\alpha' - \delta)}.$$

Man zieht daraus für Brigg. Logarithmen:

$$(3) \quad \varepsilon = \frac{b}{\lambda} = \frac{\log \left( \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} (\alpha' - \delta)} \right)}{2 \pi d M},$$

wo  $M = \log e$  den Modulus bedeutet. Und wenn für gewöhnlich  $b_2 = d_2 = \delta = 0$  gesetzt wird, so wird einfacher:

$$(3b) \quad \varepsilon = \frac{b}{\lambda} = \frac{\log \left( \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha'} \right)}{2 \pi d M}.$$

3. Die untersuchten Farbstoffe, ihre Concentrationen und Dicken. Untersucht wurden die alkoholischen Lösungen von Magdalaroth, Fuchsin und Cyanin, deren Absorptionscurven nach ähnlichen Gesetzen gebildet scheinen. Das Cyanin wie auch der benutzte Alkohol waren dieselben wie bei der früheren Arbeit, nur wurden die Lösungen frisch bereitet. Wenn damals verschiedene Concentrationen bei nahezu gleicher Schichtendicke benutzt wurden, so ist dagegen diesmal dieselbe Concentration in sehr verschiedenen Dicken geprüft worden. Nur für Cyanin kam ausser der gewöhnlichen Lösung noch eine zweite, deren Farbstoffgehalt sich zu jener wie  $\frac{1}{2}$  zu 1 verhielt, in einer einzigen Schichtendicke zu Verwendung.

Die Flüssigkeit wurde in ein planparalleles Absorptionsgefäß gebracht mit sogenanntem Schulz'schen Körper. Es ist das eine planparallele, möglichst durchsichtige, in dieselbe eintauchende Glasplatte, welche nur die eine Spalthälfte bedeckt, und deren Dicke daher gleich ist der wirksamen Dicke ( $d$ ) der Lösung. Ausser einem sehr dicken, unveränderlichen Gefässe dieser Art benutzte man gewöhnlich ein dünneres, in dem die Dicke des Schulz'schen Körpers variirt, und, wenn nöthig, auch das Gesammtlumen zur Aufhellung des Gesichtsfeldes durch Einschiebung klarer Glasplatten verengt werden konnte. Das Absorptionsgefäß blieb immer während einer vollständigen Versuchsreihe ungeändert, es



war zur Abhaltung der Verdunstung mit einem mit Thermometer versehenen Deckel geschlossen und befand sich aus demselben Grunde thunlichst weit von der Lichtquelle, deren Strahlen zuvor eine dicke Wasserschicht zu durchlaufen hatten. Die geringen, aber unvermeidlichen Temperaturänderungen von höchstens etwa  $1^{\circ}$  C. haben niemals einen merklichen Einfluss ausgeübt.

Zur Messung der Dicken  $d$  bediente man sich des früheren Sphärometers<sup>1)</sup>, und dürfen die Zahlen der folgenden Tabelle I als bis auf etwa zwei Einheiten der letzten Ziffer genau angesehen werden.

Tabelle I.

Die Schichtendicken.

Nr.	$d$	Bemerkung.
1	924	wasserhell, gut polirt
2	1158	grünlich, etwas verkratzt.
3	3141	} wasserhell, gut polirt
4	5584	
5	9904	

Die erste Columnne enthält die Nummer der Schulz'schen Körper, die zweite die zugehörige Dicke, und zwar möge an dieser Stelle ein für allemal bemerkt werden, dass in der ganzen Arbeit das Tausendstel des Millimeters als Längeneinheit (der  $d$  und  $\lambda$ ) angenommen ist.

Ueber den etwaigen direkten Einfluss der Absorptionsgefäße vgl. unten unter 9.

4. Reduction der Scalentheile auf Wellenlängen. Welche Vorsichtsmaassregeln man anwandte, um sicher gestellte Extinctionscoëfficienten in ebenso sicherer Weise auf ihre Abscissen beziehen zu können, darüber wird später noch die Rede sein. Die nächstliegenden Abscissen sind die Scalentheile des Apparates; dieselben waren zuvörderst auf Wellenlängen zu reduciren.

Eine solche Umwandlung ist von Einem von uns bereits

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 513. 1881.

früher<sup>1)</sup> unter Anwendung der Spectrallinien farbiger Flammen ausgeführt worden; wir haben sie indess bei directem Sonnenlicht wiederholen, resp. präcisiren zu sollen geglaubt. Zu dem Ende liess man, während das Nicol'sche Prisma auf nahe 45° eingestellt war, den Scalentheil 170 mit der Mitte der Fraunhofer'schen Doppellinie *D* zusammenfallen und trug unter Benutzung der von van der Willigen vorliegenden Tafeln und Tabellen<sup>2)</sup> alle einigermassen deutlich hervortretenden Linien des Sonnenspectrums zwischen *B* und *F* in die Scala ein. Der hierbei begangene Fehler betrug, wie wiederholte Ablesungen lehrten, etwa  $\frac{1}{10}$  eines Theiles.

Sodann wurden die beobachteten Scalentheile auf Coordinatenpapier als Abscissen (1 Scalentheil = 3 mm), die zugehörigen Wellenlängen als Ordinaten (1 Einheit der dritten Ziffer = 1 mm) aufgetragen, und man erhielt dann durch Verbindung der Endpunkte eine recht wohl gelungene Curve, die auch für die intermediären Theile die Wellenlängen auf vier Ziffern nahe richtig stellt. Diese Genauigkeit reicht für photometrische Versuche vollständig hin.

Da die erwähnte Curve nur für den von uns benutzten Apparat (mit leider bloss einem Prisma) von Interesse ist, so unterlassen wir deren Wiedergabe. Zu einiger Orientirung wird folgende kleine

Tabelle II.

Wellenlängen.

Sc.	$\lambda$	Sc.	$\lambda$
130	0,7520	175	0,5755
135	0,7255	180	0,5630
<i>a</i> 140	0,7009	185	0,5514
<i>B</i> 145	0,6782	190	0,5407
150	0,6572	<i>E</i> 195	0,5307
<i>C</i> 155	0,6379	<i>b</i> 200	0,5212
160	0,6201	210	0,5037
165	0,6038	<i>F</i> 220	0,4881
<i>D</i> 170	0,5889	230	0,4741

1) Pulfrich, Ueber Absorption des Lichtes. Inauguraldissertation. Bonn 1881. p. 7.

2) van der Willigen, Archives du Musée Teyler. Vol. I. 1866.

genügen, wobei schliesslich bemerkt werden mag, dass einem Scalentheil ungefähr 4,5 Einheiten der dritten Ziffer entsprechen für die Gegend von *B* (143,1), 3,3 für die von *D* (170), 2,0 für die von *E* (196,6) und 1,5 für die von *F* (221,2).

5. Nullpunkt der Drehungswinkel. Man hat das Nicol von einem Punkt ab zu drehen, für welchen von den beiden senkrecht zu einander polarisirten Spectren nur eines, etwa das ordinäre zu Stande kommt. Um diesen Ausgangspunkt in Schärfe zu erhalten, wurde das extraordinäre Spectrum abgeblendet, der bis zu vier Scalentheilen geöffnete Collimatorsplatt mit Natriumlicht beleuchtet und der Ocularsplatt ganz ausgezogen, und man fixirte dann diejenige Stellung des Nicols, bei welcher die Ränder der breiten hellen Linie sich eben im dunklen Hintergrund verloren. So fand sich als Mittel von vielen Versuchen, dass der wirkliche Nullpunkt bei  $+ 0^{\circ} 16'$  der Winkeltheilung liegt.

6. Fehlerquellen. Wir besprechen hier erstens die Schwierigkeit bei der Herstellung einer scharfen Trennungslinie der beiden zu vergleichenden Spectren, zweitens die Verschiebung der Scala bei der Drehung des Nicols und drittens die Abhängigkeit von der Beschaffenheit und Aufstellung der Lichtquelle. Während die beiden ersten Punkte sich mehr auf das von uns benutzte Instrument (von Schmidt und Haensch) beziehen, ist der dritte der Glan'schen Methode als solcher eigenthümlich.

Bekanntlich wird das durch beide Spalthälften in den Apparat eindringende weisse Licht durch ein doppelt brechendes Prisma in zwei an einanderstossende senkrecht zu einander polarisirte Bilder zerlegt, die bei prismatischer Ausbreitung zwei Spectren geben, welche wegen der ungleichen, von der Schwingungsdauer abhängigen relativen Brechung der ordinären und extraordinären Strahlen sich nur für eine einzige Farbe genau berühren. Da nun eine Vergleichung der Helligkeiten gleichfarbiger Spectralzonen ihre absolut scharfe Berührung verlangt, so ist der Apparat von Farbe zu Farbe einzustellen. Es geschieht das durch eine gleichzeitige (in Praxis durch mehrere alternirende) Längenände-

rung des Collimators und des Fernrohres, und zwar um einen Betrag, der für den Uebergang von der einen extremen Farbe des Spectrums zur anderen viele Millimeter erreicht. Dieser Umstand ist namentlich bei unserer Versuchsanordnung immer unangenehm empfunden worden. Man wird daher eine solche Abänderung der Construction, welche die Zuschärfung der Berührungslinie, ohne die Einstellung der spectroscopischen Theile in Mitleidenschaft zu ziehen, durch einen einzigen Handgriff ermöglicht, als eine wesentliche Verbesserung betrachten dürfen. Gouy<sup>1)</sup> hat diesen Zweck dadurch zu erreichen gesucht, dass er das den Collimatorspalt halbirende, mehrere Millimeter breite Plättchen durch einen spitzen, verschiebbaren Keil ersetzte. Da übrigens unter Anwendung unserer Absorptionsgefässe schon eine, einen kleinen Bruchtheil des Millimeters betragende Entfernung der Spalthälften genügt, so würden sich die Dimension des doppeltbrechenden Prismas und dementsprechend auch die linearen Beträge der Correctionen selbst bei der jetzigen Einrichtung bedeutend einschränken lassen.

Selbstverständlich wirken die Längenänderungen des Fernrohres auch auf die Deutlichkeit der Scala ein, und es bedarf grosser Vorsicht, um bei der Ablesung der Theilstiche keine parallactischen Fehler zu begehen.

7. Verschiebung der Scala. Was indess als besonderer Uebelstand hervortrat, war die Verschiebung der Scala bei Drehung des Nicols; sie machte jede unmittelbare Vergleichung der bei verschiedenen Dicken für denselben Scalenthail erhaltenen Extinctionsindices unmöglich, sodass man erst, abgesehen von der erforderlichen Correction selbst, durch besondere Interpolationsrechnung oder einfacher durch graphische Construction zum Ziele gelangte. Dass man übrigens infolge dessen, im Gegensatz zu den meisten neueren Saccharimetern, nur im ersten Quadranten ablesen konnte, mag um deswillen nicht bedauert werden, weil bei der verhältnissmässigen Kürze des Spectrums die Extinctionsindices — entsprechend etwa einem Fehler von fünf Minuten der

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5.) 18. p. 5. 1879.

mittelgrossen Drehungswinkel  $\alpha$  — nur auf knapp drei Ziffern sicher zu stellen waren.

Um den Gang der in Rede stehenden Scalenverschiebung zu studiren, wurde nach einigen Vorversuchen der Anwendung weniger, heller Spectrallinien auf dunklem Grunde vor der der Fraunhofer'schen Linien der Vorzug gegeben. Man beleuchtete den möglichst schmal gemachten Collimatorsplatt durch das Wasserstofflicht einer Geissler'schen Longitudinalröhre und beobachtete abwechselnd die rothe und die blaugrüne Linie. Zunächst wurde eine derselben in Coincidenz gebracht mit der Mitte eines recht scharfen Scalenstriches, während das Nicol auf  $45^\circ$  stand. Man notirte alsdann die Winkel, die successiv einem Durchgang der Linie durch  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ;  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$  ... des Abstandes zweier Striche entsprachen.

Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse ergab fast das Gesetz einer geraden Linie, sodass Verschiebungen und Drehungen einander nahe proportional wären, und zwar, wie sich erwarten liess, unabhängig von der Farbe.

Mittelst dieser Daten liess sich endlich eine Tabelle entwerfen, die angibt, wie viel Scalentheile zum scheinbaren Orte einer bei beliebiger Nicolstellung eingetragenen Spectrallinie hinzuzufügen sind, um deren Ort auf die  $45^\circ$ -Stellung als die normale zu reduciren. Wir geben diese Tabelle in abgekürzter Form als:

Tabelle III.

Scalencorrection.

Zu addirende Scalentheile	Abgelesene $\alpha$	Zu addirende Scalentheile	Abgelesene $\alpha$
0,0	$45^\circ 0'$	0,6	$78^\circ 0'$
0,1	$56^\circ 0'$	0,7	$81^\circ 30'$
0,2	$62^\circ 0'$	0,8	$84^\circ 30'$
0,3	$66^\circ 30'$	0,9	$87^\circ 0'$
0,4	$70^\circ 30'$	1,0	$89^\circ 30'$
0,5	$74^\circ 30'$	—	—

Erst nach Benutzung derselben findet man mittelst Tab. II die zugehörige Wellenlänge.

8. Veränderlichkeit des Winkels  $\alpha'$ . Die von uns benutzte Lichtquelle war eine Petroleumlampe mit Rundbrenner. Richtet man die beiden, etwa 2 mm von einander abstehenden Spalthälften gegen deren hellsten Theil und bewirkt durch Drehung des Nicols Gleichheit der Bilder, so ist der dazu erforderliche Winkel  $\alpha'$  stets mehr oder weniger von  $45^\circ$  verschieden. Dieser Werth lässt sich erst allmählich durch kleine relative Lagenänderungen von Spalt und Lampe erreichen. Der Grund dieser Erscheinung, die beim Vierordt'schen Apparate weit weniger hervortritt, liegt auf der Hand. Wenn demnach feststeht, dass das Intensitätsverhältniss  $A_1^2 : A_2^2$  (vgl. p. 338) im Allgemeinen von Eins verschieden ist, so knüpft sich daran die weitere Frage, ob und wie sich dasselbe mit der Zeit und vielleicht auch mit der Farbe ändert.

In ersterer Beziehung variirte der Winkel  $\alpha'$  im Verlaufe von etwa einer Stunde um höchstens 10 Minuten, und zwar war die Schwankung der Regel nach eine aufsteigende. Dabei schien eine vorherige Reinigung der Lampe der Constanz günstiger als ein Trockenwerden des Doctes. Die Messungen begannen etwa eine Viertelstunde nach Anzünden der Lampe, und zwar wurden die  $\alpha'$  zu Anfang und zu Ende einer vollständigen Reihe durch mehrfache Ablesungen direct bestimmt und dann für die Zwischenversuche angemessen interpolirt.

Was andererseits die Färbung der beiden verglichenen Flächenelemente des Spaltes oder genauer das Intensitätsverhältniss ihrer homogenen Bestandtheile betrifft, so ergab sich das folgende, nicht gerade erwartete Resultat. Während der Winkel  $\alpha'$  für die ganze Ausdehnung des Spectrums vom Violett bis zum mittleren Roth (Scalenthail 150, Wellenlänge 0,657) sich als constant erwies, nahm derselbe von da an bis zum äussersten Roth sehr rasch um etwa 1 Grad ab. Und da bei unserer Anordnung einer Abnahme desselben eine Zunahme der Intensität der oberen Spalthälfte entspricht, so ist entweder die obere Flammenpartie gerade an diesen längeren Wellen reicher als die untere, oder aber es werden letztere entsprechend vom Kalkspath in merklich verschiedener Stärke absorbirt.

Dieses eigenthümliche Verhalten möge etwa durch die beiden nachstehenden Zahlenfolgen illustriert werden.

I.		II.	
Sc.	$\alpha'$	Sc.	$\alpha'$
150	$45^{\circ} 18' * 1)$	170	$44^{\circ} 39' *$
160	22'	180	$44^{\circ} 20'$
170	20'	170	$44^{\circ} 27'$
180	28'	140	$43^{\circ} 48' *$
190	29'	180	$44^{\circ} 25'$
200	24'	140	$43^{\circ} 55'$
210	26'	150	$44^{\circ} 15'$
230	$45^{\circ} 30' *$	140	$43^{\circ} 48'$
		145	$43^{\circ} 54'$
		140	$43^{\circ} 5' *$
		180	$44^{\circ} 27'$
		140	$43^{\circ} 25'$

Uns vorbehaltend, auf dasselbe zu einer gelegeneren Zeit zurückzukommen, haben wir uns für jetzt darauf beschränkt, zwischen den Scalentheilen 140 und 150 die Winkel  $\alpha'$  einzeln zu messen.

9. Einfluss der Absorptionsgefäße. An ihnen unterscheiden wir neben der direkten Absorption die schwächere Einwirkung der Reflexionen. Man denke sich zunächst ein solches Gefäß mit gut polirtem, wasserhellen Schulz'schen Körper mit reinem Alkohol gefüllt und in diesem Zustand vor den Doppelspalt gebracht. Es wird dann zweifellos gestattet sein, die Differenz der an sich kleinen Extinctionscoefficienten von Alkohol und Glas zu vernachlässigen, und so wird nur die Ungleichheit der Reflexionsverluste zur Wirkung kommen. Die Ausführung der Messung ergab aber auch diesen Theil gleich Null, sofern die bezüglichen Winkel  $\alpha$  und  $\alpha'$  sich einzig durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler unterschieden.

Dies vorausgesetzt, wird die Wirkung des Absorptionsgefäßes auch dann unmerklich bleiben, wenn das Lösungsmittel durch die Lösung selbst ersetzt wird. Denn

1) Der einer Beobachtung beigesetzte Stern deutet auf geringere Sicherheit derselben.



erstens ist der Extinctionscoefficient des klaren Glases gegen den unserer Lösungen zu vernachlässigen, und zweitens sind die Brechungsexponenten von Alkohol und Lösung zu wenig verschieden, als dass sich die Schwächungscoefficienten der Reflexion in wahrnehmbarer Weise geändert hätten.

Nur in dem einen Falle, dass das etwas verkratzte grüne Glasplättchen der Tab. I angewandt wurde, trat bei Füllung mit Alkohol eine merkliche Einwirkung hervor. Sofern selbstverständlich an dem durch das Plättchen hindurchgegangenen Lichte die Reihenfolge der erlittenen Schwächungen nicht mehr nachgewiesen werden kann, wird sich für eine beliebige Farbe das Plättchen etwa verhalten wie eine Schicht Lösung von der unbekannten Dicke  $x$ . Bestimmt man daher in gewöhnlicher Weise die Winkel  $\alpha_1, \alpha_2$  (vgl. p. 339) und setzt deren absolute Differenz ( $\delta$ ) in die Formel 3, so ist der Einfluss auch dieses Absorptionsgefässes für alle damit anzustellenden Messungen genügend berücksichtigt.

Die erwähnten Winkel  $\delta$  sind für fünf verschiedene Scalentheile bestimmt worden. Ihre graphische Verzeichnung gibt ein Bild von der Extinctionscurve des Plättchens, die natürlich im Grün ein Minimum hat. Durch Interpolation erhielt man endlich die folgende (abgekürzte):

Tabelle IV.  
Glasplättchen.

Sc.	$\delta$	Sc.	$\delta$
150	63'	175	28'
155	57'	180	21'
160	52'	190	14'
165	44'	200	14'
170	36'	210	19'

in welcher die Winkel  $\delta$  in Minuten angegeben sind.

10. Sonstige Vorsichtsmaassregeln. Bei allen Messungen war das Photometer im dunkeln Beobachtungszimmer noch mit einem Aufbau von schwarzer Pappe und Tuch umgeben, welcher alles fremde Licht möglichst abblendete. Die beiden Argand'schen Gaslampen für die

Erhellung von Scalenrohr und Kreistheilung (die erstere behielt während sämtlicher Versuchsreihen eine unveränderte Stellung) leuchteten nur für die Zeit ihrer directen Benutzung, ausserdem reservirte sich der Beobachter sein rechtes Auge ausschliesslich zu den photometrischen Abschätzungen und schützte dasselbe während der Zwischenmomente durch eine das linke freilassende Binde.

Nachdem die frisch gereinigte Petroleumlampe angezündet war, revidirte man mittelst Natriumlichtes die Stellung der Scala, füllte das Absorptionsgefäss und brachte die Lampe in ihre Stellung. Nach einer angemessenen Pause bestimmte man sodann den Winkel  $\alpha'$  für mehrere Farben, um so (abgesehen von den selbständig behandelten Scalentheilen (140—150) einen recht sicheren Mittelwerth zu gewinnen.

Nachdem nunmehr das Absorptionsgefäss eingeführt worden, schritt man bezüglich der Winkel  $\alpha$  nach einem vorher festgestellten Plane in entsprechenden Intervallen vom Roth zum Violett vor und kehrte dann in umgekehrter Reihenfolge zum Ausgangspunkt zurück.<sup>1)</sup> Endlich wurde nochmals  $\alpha$  bestimmt und auch die Scalenstellung aufs neue controlirt.

Zum Schluss möge erwähnt werden, dass der Doppelspalt bei allen Messungen die gleiche Breite von  $1-1\frac{1}{2}$  Scalentheilen hatte, während die Ocularblende bei dem steilsten Abfall der Absorptionscurve auf weniger als ein Scalentheil verengt, für die lichtschwache Partie im Blau dagegen bis zu vier Scalentheilen erweitert wurde.

Die mittlere Temperatur betrug bei allen Reihen nahe  $18^{\circ}\text{C}$ .

## II. Die Absorptionscurven einiger Farbstofflösungen.

11. Resultate. Nach den vorausgeschickten Erläuterungen stellen wir sofort die Beobachtungsdaten in einer Reihe von Tabellen zusammen. Wir haben, wie schon erwähnt, den Schwerpunkt unserer Arbeit in die sorgfältigste Bestimmung der Absorptionscurve des Cyanin gelegt und

---

1) Hierdurch wurde der bei Einstellung auf einen Scalenthail begangene Fehler ausgeglichen.

darum diese Lösung nicht bloß in zwei verschiedenen Concentrationen, sondern die stärkere auch in fünf verschiedenen Dicken und für eine derselben sogar in vier selbständigen Einzelreihen untersucht.

Wir geben zunächst, um ein Urtheil zu ermöglichen über den Sicherheitsgrad der Einstellungen, in extenso vier Tabellen, die sich auf die Concentration 1 im Gefäße 1158 beziehen. Die erste Columnne enthält die abgelesenen Scalentheile, die zweite die Winkel  $\alpha$ , die dritte die Winkel  $\alpha' - \delta$  und die vierte die hieraus abgeleiteten Quotienten  $b/\lambda = \varepsilon$ . Die Columnne der  $\alpha$  ist direct beobachtet, die der  $\alpha' - \delta$  dagegen nach den oben entwickelten Grundsätzen berechnet.

Die Tabelle V<sub>a</sub> enthält nur fünf Punkte der Absorptionscurve, deren Lage durch Vorversuche so festgestellt war, dass ihre genaue Kenntniss für eine identische Temperatur die ganze Curve sicher stellte, selbst wenn die spätere detaillirte Messung mit eingreifenden Temperaturstörungen zu kämpfen haben sollte.

Die folgenden beiden Tabellen V<sub>b</sub> und V<sub>c</sub> beziehen sich auf das Intervall 170—180, resp. 170—160, in welchem letzterem das Maximum der Absorption liegt. Die Tabelle V<sub>d</sub> gibt endlich einige Punkte der Intervalle mit kleineren Extinctionscoëfficienten.

Tabelle V<sub>a</sub>. $d = 1158$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha' - \delta$	$\varepsilon$
150	44° 8'	43° 2'	0,000 005 12
160	68° 17'	14'	0,000 135 0
170	83° 26'	31'	0,000 304 2
180	69° 22'	47'	0,000 140 0
210	46° 7'	50'	0,000 010 9
210	46° 19'	50'	0,000 011 9
180	69° 12'	49'	0,000 138 7
170	83° 31'	35'	0,000 305 3
160	68° 54'	20'	0,000 139 0
150	44° 14'	43° 10'	0,000 005 12

Tabelle V<sub>b</sub>. $d = 1158$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha' - \delta$	$\varepsilon$
170	83° 41'	44° 6'	0,000 306 8
172,5	80° 59'	10'	0,000 257 0
175	77° 13'	14'	0,000 206 9
177,5	72° 54'	18'	0,000 165 3
180	69° 19'	21'	0,000 137 0
177,5	72° 56'	18'	0,000 165 6
175	76° 55'	14'	0,000 204 2
172,5	80° 58'	10'	0,000 257 0
170	83° 36'	6'	0,000 304 9
167,5	84° 22'	44° 2'	0,000 322 9

Tabelle V<sub>c</sub>. $d = 1158$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha' - \delta$	$\varepsilon$
160	69° 38'	44° 22'	0,000 139 3
162,5	78° 40'	27'	0,000 223 5
165	82° 54'	32'	0,000 288 5
167,5	84° 25'	37'	0,000 321 4
170	84° 14'	42'	0,000 316 5
167,5	84° 42'	39'	0,000 328 4
165	83° 6'	36'	0,000 292 1
162,5	78° 39'	33'	0,000 222 8
160	69° 7'	30'	0,000 134 0
160	69° 40'	44° 31'	0,000 138 8

Tabelle V<sub>d</sub>. $d = 1158$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha' - \delta$	$\varepsilon$
155	50° 46'	43° 49'	0,000 033 5
150	44° 27'	42'	0,000 003 6
152,5	46° 22'	44'	0,000 012 6
155	50° 39'	46'	0,000 033 2
157,5	59° 13'	48'	0,000 076 9
160	70° 20'	43° 49'	0,000 147 1
180	69° 35'	44° 19'	0,000 139 1
185	64° 3'	23'	0,000 101 9
190	58° 16'	24'	0,000 068 9
210	47° 3'	18'	0,000 013 2
230	44° 7'	3'	0,000 000 3*
200	50° 20'	22'	0,000 028 8
195	52° 56'	23'	0,000 041 5
190	58° 26'	44° 22'	0,000 070 0

12. Fortsetzung. Dass die bisher mitgetheilten Messungen die ganze Absorptionscurve zwischen ziemlich entfernten Grenzen umfassen, rührt daher, weil die benutzte Concentration gerade mit Rücksicht auf das Gefäss 1158 hergestellt ist.

Die nun folgenden weiteren Reihen umfassen stets nur einen Theil derselben, und zwar zerfallen die drei nächsten — Tabellen VI, VII und VIII — in zwei Abtheilungen, von denen die eine die zugänglichen Extinctionscoefficienten links, die andere rechts vom Maximum enthält, während die letzte, Tabelle IX, sich auf die Mittelpartie beschränkt. Sie ist unter verhältnissmässig ungünstigen Dispositionen (Ermüdung des Auges) ausgeführt, und ihre grösseren Werthe bleiben erheblich unter denen der Tabellen V.

Tabelle VI.

 $d = 9904$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$	Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$
140	43° 34'	43° 20'	0,000 000 13	153	70° 7'	44° 14'	0,000 016 8
142,5	44° 14'	43° 29'	0,000 000 42	152,5	65° 33'	15'	0,000 013 1
145	44° 50'	43° 38'	0,000 000 67	152	63° 11'	16'	0,000 011 4
150	53° 5'	44° 8'	0,000 005 08	151	56° 21'	17'	0,000 006 94
147,5	46° 59'	43° 53'	0,000 001 74	150	52° 54'	18'	0,000 004 88
150	52° 51'	44° 8'	0,000 004 94	153	70° 20'	19'	0,000 001 69
152,5	64° 46'	9'	0,000 012 6	155?	85° 4'	20'	0,000 039 7
155	84° 26'	12'	0,000 037 9	155	84° 25'	44° 21'	0,000 037 7
154	79° 37'	44° 14'	0,000 027 6				

Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$	Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$
200	79° 23'	44° 59'	0,000 026 9	230	50° 44'	45° 3'	0,000 003 21
195	85° 14'	44° 59'	0,000 039 9	240	47° 45*	3'	0,000 001 52
205	71° 26'	45° 0'	0,000 017 5	250	48° 13*	4'	0,000 001 77
210	65° 8'	0'	0,000 012 4	250	47° 4*	4'	0,000 001 12
215	59° 16'	1'	0,000 008 35	260	47° 14*	5'	0,000 001 21
220	55° 38'	1'	0,000 006 12	220	55° 30'	5'	0,000 005 98
220	55° 4'	2'	0,000 005 75	195	84° 54*	6'	0,000 038 8
220	55° 14'	45° 2'	0,000 005 85	195	85° 22'	45° 7'	0,000 040 8

Tabelle VII.

 $d = 5584$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$
145	44° 39'	43° 56'	0,000 000 71
150	49° 22'	44° 38'	0,000 004 73
152,5	57° 33'		0,000 018 3
153	74° 29*		0,000 036 9*
155	74° 44'		0,000 037 4
155	74° 39'		0,000 037 4
156	79° 42'		0,000 049 0
155	74° 26'		0,000 036 8
156	79° 42'	44° 38'	0,000 049 0
190	84° 51'	44° 38'	0,000 068 9
195	76° 54'		0,000 041 9
200	67° 59'		0,000 026 2
205	61° 55'		0,000 018 3
210	56° 48'		0,000 012 4
220	51° 56'		0,000 007 33
230	48° 45'		0,000 004 11
200	68° 15'		0,000 002 66
195	76° 55'		0,000 041 9
190	84° 19'	44° 38'	0,000 066 1

Tabelle VIII.

 $d = 3141$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$
150	47° 13'	44° 44'	0,000 004 40
152,5	51° 34*	44'	0,000 012 2*
152,5	51° 11'	44'	0,000 011 5
155	61° 52'	45'	0,000 032 2
156	68° 14'	45'	0,000 046 9
157,5	77° 49'	45'	0,000 078 1
155	61° 49'	46'	0,000 032 0
150	46° 49*	46'	0,000 003 7*
157,5	77° 48'	44° 46'	0,000 077 6
190	75° 2'	44° 47'	0,000 067 2
185	81° 38'	47'	0,000 097 5
195	65° 42'	47'	0,000 040 7
200	59° 10'	48'	0,000 026 5
210	51° 2'	48'	0,000 011 1
220	48° 3'	48'	0,000 005 75
230	46° 4*	49'	0,000 002 21
190	75° 11'	49'	0,000 067 7
190	74° 49'	44° 49'	0,000 066 4

Tabelle IX.

 $d = 924$ 

Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$	Sc.	$\alpha$	$\alpha'$	$\varepsilon$
180	66° 29'	45° 32'	0,000 140 2	167,5	80° 56'	45° 35'	0,000 312 7
177,5	68° 41'	32'	0,000 158 9	166	80° 22'	35'	0,000 302 1
175	73° 1'	32'	0,000 201 2	162,5	74° 37'	35'	0,000 218 9
172,5	76° 56'	33'	0,000 248 4	160	66° 38'	36'	0,000 141 0
170	79° 54'	33'	0,000 294 0	150	46° 8'	36'	0,000 003 1
169	80° 24*	33'	0,000 302 8*	160	66° 30'	36'	0,000 139 8
169	80° 59*	34'	0,000 313 8*	170	80° 26'	37'	0,000 308 1
169	80° 49'	34'	0,000 311 0	180	66° 11'	45° 37'	0,000 137 2
168	80° 59'	45° 34'	0,000 313 8				

13. Mittelwerthe und Scalencorrection. Da aus der Vergleichung jeder dieser Tabellen hervorgeht, dass die vorhandenen Abweichungen nur in Beobachtungsfehlern, nicht dagegen in Dichtigkeitsänderungen oder irgend versteckten Fehlerquellen ihren Grund haben, so sollen im Folgenden die arithmetischen Mittel der für dieselbe Farbe erhaltenen Indices gebildet werden.

Dass übrigens die einzelnen Abweichungen von diesen Mitteln für hohe Werthe von  $\alpha$  grösser zu erwarten sind als für kleine, leuchtet vermöge der Constitution der Formel (3) ohne weiteres ein.

Gleichzeitig sind den beobachteten Scalentheilen die corrigirten (vgl. p. 345) sowie die diesen entsprechenden Wellenlängen hinzugefügt. Die Extinctionscoefficienten  $\epsilon$  sind zur Vermeidung der lästigen Nullen hier wie in allen weiteren Tabellen mit  $10^6$  multiplicirt. Darnach ist die Einrichtung der nun folgenden Tabellen X, XI, XII, XIII und XIV sofort verständlich.

Tabelle X.

 $d = 1158$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^6$
150	150,0	0,6572	5,1
152,5	152,5	0,6476	12,6
155	155,1	0,6377	33,4
157,5	157,6	0,6285	76,9
160	160,4	0,6188	138,9
162,5	163,1	0,6099	223,1
165	165,8	0,6016	290,3
167,5	168,3	0,5939	324,2
170	170,8	0,5868	307,5
172,5	173,2	0,5804	257,0
175	175,6	0,5741	205,5
177,5	178,0	0,5681	165,5
180	180,4	0,5622	138,7
185	185,2	0,5509	101,9
190	190,1	0,5405	69,4
195	195,1	0,5306	41,5
200	200,0	0,5211	28,8
210	210,0	0,5037	12,0
230	230,0	0,4741	0,8*

Tabelle XI.

 $d = 9904$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^6$
140	140	0,7009	0,13
142,5	142,5	0,6895	0,42
145	145	0,6782	0,67
147,5	147,5	0,6677	1,7
150	150,1	0,6569	5,0
151	151,1	0,6528	6,9
152	152,2	0,6486	11,4
152,5	152,8	0,6465	12,8
153	153,4	0,6440	16,8
154	154,7	0,6392	27,6
155	155,8	0,6347	37,8
195	195,8	0,5291	39,7
200	200,6	0,5200	26,9
205	205,4	0,5115	17,5
210	210,3	0,5033	12,4
215	215,2	0,4955	8,3
220	220,1	0,4880	5,9
230	230	0,4741	3,2
240	240	0,4615	1,52
250	250	0,4498	1,46
260	260	0,4392	1,21

Tabelle XII.

 $d = 5584$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^6$
145	145,0	0,6782	0,71
150	150,0	0,6571	4,7
152,5	152,6	0,6471	13,3
155	155,5	0,6359	37,1
156	156,7	0,6320	49,0
190	190,8	0,5391	67,5
195	195,6	0,5296	41,9
200	200,3	0,5206	26,4
205	205,2	0,5119	18,3
210	210,1	0,5037	12,5
220	220,1	0,4881	7,3
230	230,0	0,4741	4,1

Tabelle XIII.

 $d = 3141$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^6$
150	150,0	0,6571	4,4
152,5	152,6	0,6473	11,8
155	155,2	0,6372	32,1
156	156,4	0,6331	47,0
157,5	158,1	0,6268	77,9
185	185,7	0,5499	97,5
190	190,5	0,5397	67,1
195	195,3	0,5301	40,7
200	200,2	0,5209	26,5
210	210,1	0,5037	11,1
220	220,1	0,4881	5,8
230	230,0	0,4741	2,2

Tabelle XIV.

 $d = 924$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^6$	Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^6$
150	150,0	0,6572	3,1*	169	169,7	0,5899	309,2
160	160,3	0,6190	140,4	170	170,7	0,5870	298,5
162,5 (p)	163,0	0,6103	218,9	172,5	173,1	0,5807	248,4
166	166,7	0,5988	302,1	175	175,5	0,5741	201,2
167,5	168,2	0,5943	312,7	177,5	177,9	0,5683	158,9
168	168,7	0,5928	313,8	180	180,3	0,5622	138,7

14. Construction der Curve. Die Zahlen dieser Tabellen haben ihre frühere Vergleichbarkeit verloren, sie sind überdies insofern ungleichwerthig, als ja die Genauigkeit einer Bestimmung der angewandten Schichtendicke proportional sein wird. Nehmen wir beispielsweise an, ein Extinctionscoëfficient der Mittelgegend sei wie einer der Randgegend bei gleichem procentischen Fehler auf etwa drei Ziffern sicher gestellt, so ist vielleicht für diesen der begangene absolute Fehler zehnmal kleiner als für jenen.

Um nun sämtliche Beobachtungen zur Darstellung der Absorptionscurve zu verwerthen, haben wir das graphische Verfahren eingeschlagen. Die Wellenlängen  $\lambda$  wurden als Abscissen (1 Einheit in der dritten Ziffer = 2 mm), die Quotienten  $\varepsilon$  als Ordinaten (1 Einheit der sechsten Deci-



male = 1 mm) aufgetragen, und da die Zahl der so erhaltenen Curvenpunkte eine recht beträchtliche ist, so konnten die Einzelfehler durch eine passend gezogene continuirliche Verbindungslinie sehr bequem ausgeglichen werden. Diese Absorptionscurve des Cyanin ist nun auf Taf. IV Fig. 1 C verkleinert dargestellt; ihr Verlauf stimmt mit der von Einem von uns bereits früher<sup>1)</sup> veröffentlichten Zeichnung derselben gut überein.

Wir geben in Tab. XV die Coordinaten einer Anzahl Punkte, wie sie der Construction entnommen sind. Sämmtliche  $\epsilon$  sind dabei auf gleichviel Stellen abgerundet.

Tabelle XV.

Cyanin. Concentration 1.

$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^6$	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^6$	$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^6$
0,670	1,1	0,600	305,0	0,568	162,0
0,660	3,5	0,5975	318,2	0,563	139,0
0,650	9,5	0,594	323,3	0,558	120,0
0,640	24,5	0,590	319,2	0,553	105,0
0,630	63,5	0,588	311,4	0,550	97,9
0,625	95,5	0,586	297,5	0,548	92,7
0,6195	136,5	0,585	289,4	0,540	69,4
0,618	148,2	0,583	273,5	0,530	41,6
0,615	175,0	0,580	249,4	0,520	26,8
0,610	221,0	0,578	232,5	0,518	24,5
0,6075	243,3	0,576	216,1	0,500	10,3
0,605	265,0	0,573	195,0	0,488	6,0
0,602	290,0	0,570	173,7	0,468	2,5

15. Die Concentration  $\frac{1}{2}$ . Ausser der bisher behandelten Concentration 1 ist noch eine zweite vom genau halben Farbstoffgehalte im Gefässe 924 untersucht worden. Man beschränkte sich blos auf wenige Punkte, stellte aber diese mit möglichster Sorgfalt fest. Die ersten fünf Columnen der bezüglichen Tab. XVI haben dieselbe Bedeutung wie die der Tabellen X—XIV, die sechste enthält die Extinctionscoefficienten, die denselben Wellenlängen bei der Concentration 1 entsprechen, die siebente endlich enthält die Quotienten  $Q$  der Zahlen der Columnen 5 und 6 (Mittelwerth = 2,005).

1) Pulfrich, Inauguraldissertation, Fig. 3. Bonn 1881. Wied. Ann. 14. Taf. III Fig. 1<sub>a</sub> 1881.

Tabelle XVI.

Cyanin. Concentration  $\frac{1}{2}$ . $d = 924$  $\alpha' = 44^\circ 28'$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\alpha$	$\varepsilon_{\frac{1}{2}} \cdot 10^6$	$\varepsilon_{\frac{2}{3}} \cdot 10^6$	Q
160	160,1	0,6197	55° 18'	66,5	135,2	2,084
170	170,3	0,5880	67° 50'	157,8	315,2	1,997
180	180,1	0,5628	55° 40'	68,9	138,1	2,005
190	190,0	0,5407	50° 24'	35,9	70,9	1,975

Man ersieht daraus, dass die Extinctionscoefficienten einer Farbstofflösung (wenigstens innerhalb unserer Versuchsgrenzen) sehr genau dem Farbstoffgehalte proportional sind.

16. Andere Farbstoffe. Wir beschliessen diesen Theil unserer Arbeit mit der Aufführung zweier weiterer Tabellen, welche sich auf alkoholische Lösungen von Fuchsin und Magdalaroth beziehen.

Tabelle XVII.

Fuchsin.

 $d = 3141$  $\alpha = 44^\circ 10'$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\alpha$	$\varepsilon \cdot 10^6$
170	170,0	0,5890	47° 22'	5,68
175	175,1	0,5752	55° 7'	19,76
177,5	177,7	0,5687	63° 14'	36,15
180	180,4	0,5621	70° 27'	53,93
182,5	183,0	0,5560	74° 48'	67,50
185	185,5	0,5502	76° 34'	74,03
187,5	188,0	0,5450	75° 51'	71,31
190	190,5	0,5397	74° 15'	65,61
195	195,4	0,5299	71° 31'	57,01
200	200,3	0,5206	68° 42'	49,18
202,5	202,8	0,5161	67° 43'	46,67
205	205,3	0,5117	66° 58'	44,83
207,5	207,8	0,5074	66° 12'	42,95
210	210,3	0,5032	65° 15'	40,70
212,5	212,7	0,4993	63° 58'	37,77
215	215,2	0,4954	62° 2'	33,53
217,5	217,7	0,4916	60° 50'	31,00
220	220,1	0,4879	58° 48'	26,90
225	225,1	0,4808	55° 41'	20,82
230	230,1	0,4740	52° 47'	15,41
240	240,0	0,4608	50° 12'	10,72

Tabelle XVIII.

Magdalaroth.

 $d = 3141$  $\alpha' = 45^\circ 14'$ 

Beob. Sc.	Corrig. Sc.	$\lambda$	$\alpha$	$\varepsilon \cdot 10^6$
165	165,0	0,6038	45° 14'	0,00
170	170,0	0,5888	48° 39'	6,06
172,5	172,6	0,5820	55° 24'	18,42
175	175,3	0,5747	67° 10'	43,42
176	176,3	0,5721	69° 27'	49,31
177,5	177,9	0,5683	69° 59'	50,74
179	179,4	0,5645	69° 40'	49,89
180	180,4	0,5620	69° 10'	48,53
181	181,3	0,5599	68° 14'	46,09
182,5	182,8	0,5565	66° 30'	41,78
185	185,2	0,5509	63° 42'	35,29
187,5	187,7	0,5457	61° 18'	30,12
190	190,1	0,5404	59° 12'	25,79
192,5	192,6	0,5354	58° 24'	24,21
195	195,1	0,5304	58° 41'	24,77
197,5	197,6	0,5257	58° 17'	23,98
200	200,1	0,5210	57° 14'	21,91
205	205,1	0,5120	54° 3'	15,87
210	210,0	0,5036	51° 51'	11,82
220	220,0	0,4880	49° 51'	8,21
230	230,0	0,4741	47° 42'	4,37

Wie namentlich aus den bezüglichen Zeichnungen (*F* und *M*, Taf. IV Fig. 1) hervorgeht, sind die Absorptionscurven derselben der des Cyanin (*C*) so ähnlich gebaut, dass man sich von *C* durch *F* zu *M* hin einen stetigen Uebergang denken kann. Um übrigens die Vergleichbarkeit zu erleichtern, sind die Maximalhöhen aller drei Curven einander gleich gemacht.

### III. Ueber Zerlegbarkeit der Absorptionsstreifen.

17. Rückblick. Stellen wir hiernach die sämtlichen bis jetzt von uns gemessenen Absorptionscurven zusammen, so beziehen sich dieselben bereits auf viele einfach und doppelt brechende Mittel und unter ersteren auf Lösungen von Farbstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln. Es sind untersucht:

Cyanin in { Alkohol.  
Terpentinöl.  
Chloroform.  
Schwefelkohlenstoff.

Fuchsin } in Alkohol.  
Magdalaroth }

Anilinblau in { Wasser.  
Alkohol.

Uebermangans. Kali in Wasser.

Ausgezogenes Kautschuk.  
Einseitig verriebenes Indigo.  
Turmaline (grün und roth).  
Titanit.  
Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak.  
Epidot.

Die Absorptionscurven mehrerer anderer Farbstoffe sind in ähnlicher Weise von Vierordt<sup>1)</sup> quantitativ bestimmt worden.

Zu diesen genauer bekannten Curven tritt dann die grosse Zahl solcher, deren Verlauf wenigstens näherungsweise durch spectroscopische Prüfung fixirt ist.<sup>2)</sup>

In ihrer Gesammtheit bieten offenbar die Absorptionscurven ein Bild nicht bloss grösster Mannigfaltigkeit, sondern auch verwirrendster Unregelmässigkeit. Gelten bisher die Curven von Cyanin und Anilinblau als die verhältnissmässig einfachsten, so trägt insbesondere die von über-

1) Vierordt, Die Anw. des Spectralapp. etc. Tübingen 1873.

2) H. W. Vogel, Spectralanalyse. Nördlingen 1877.

mangansaurem Kali ganz unverkennbar den Charakter der Zusammengesetztheit.

18. Theoretische Formeln. Erscheint es sonach als unmöglich, für die in Rede stehende verwickelte Erscheinung eine einheitliche, mit allen ihren Modificationen verträgliche mathematische Function aufzufinden, so trägt andererseits auch die Theorie diesem Umstand insofern Rechnung, als sie den Extinctionscoëfficienten durch einen Summationsausdruck von unbestimmter Gliederzahl mit der Wellenlänge verknüpft. Wir halten uns im Folgenden an die Formel<sup>1)</sup>:

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{b}{\lambda} = \sum \frac{\mathfrak{D}'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \gamma},$$

in welcher  $\mathfrak{D}'$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda_\mu$  Constanten sind, und in welcher nach Bedürfniss die Summirung als eine Integrirung aufzufassen ist.

Lässt man das Summenzeichen fort, so wird die bezügliche Curve in Beziehung auf  $\lambda$  als Abscisse genähert, in Beziehung auf  $\lambda^2$  streng symmetrisch, und zwar sind dann  $\lambda_\mu$ ,  $\varepsilon_\mu = \mathfrak{D}'/\gamma$  die Attribute des Maximums der Extinction.

In diesem dritten Abschnitt soll jetzt von uns versucht werden, die im zweiten mit möglichster Sorgfalt gemessene Cyanincurve durch vorstehenden theoretischen Ausdruck darzustellen.

19. Einziges Glied. Schon in zwei früheren Arbeiten<sup>2)</sup> ist dargethan, dass eine Beschränkung der Formel auf nur ein Glied den Beobachtungen keineswegs befriedigend entspricht. Die bezüglichen Constanten würden etwa sein:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}' &= 0,000\,000\,256\,5 & \lambda_\mu &= 0,594 & \gamma &= 0,000\,793 \\ \log \mathfrak{D}' &= 0,40902 - 7 & (g^2 &= 0,00231). \end{aligned}$$

Während die Uebereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Curve in der Umgebung des Maximums als gut, auf der linken (violetten) Seite als ausreichend zu bezeichnen ist, bleibt dieselbe auf der rechten (rothen) so mangelhaft, dass die Beobachtungsfehler vielfach überschritten werden.

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 515. 1881.

2) Ketteler, a. a. O.; Pulfrich, Wied. Ann. 14. p. 212. 1881.

Dazu kommt, dass bei Zunahme der Concentration der so berechneten Curve eine gewisse Verschiebung der Mittelabscisse zugelegt werden muss, während sich die Lage des Gipfelpunktes der beobachteten Curve thatsächlich nicht ändert.

Aus den beiden erwähnten Punkten wurde bereits früher auf die Unsymmetrie unserer Curve geschlossen, und wir gehen denn nunmehr an eine Zerfällung derselben in Partialcurven.

20. Zwei Berge. Ein nochmaliger vergleichender Blick auf die drei Curven Taf. IV Fig. 1 zeigt, dass die des Magdalaroth<sup>1)</sup> zwei neben einander liegende ausgesprochene Berge begreift, entsprechend zwei spectroscopisch deutlich getrennten dunklen Streifen. Bei Fuchsin fehlt bereits die Einsattelung, sofern die Differentialquotienten der linken Seite den Grenzwert Null nirgends ganz erreichen. Nichtsdestoweniger unterscheidet aber auch hier das beobachtende Auge neben dem kräftigeren Absorptionsstreifen nach Roth einen zweiten zarteren im Grün. Wenn endlich bei Cyanin eine solche directe Zerlegbarkeit fortfällt, so deutet doch auch hier der ungleiche Abfall der Curve und eine eigenthümliche Ausbuchtung ihrer linken Seite unverkennbar auf eine ähnliche Ursache hin.

Es ist nun in der That ohne grosse Mühe, und zwar durch Construction gelungen, den unsymmetrischen Gesamtberg in zwei fast völlig symmetrische Einzelberge zu zerlegen. In Taf. IV Fig. 1 C sind diese letzteren durch punktirte Linien angedeutet; der links liegende (A) ist flach und niedrig, der rechts liegende (B) steil und hoch.

Dass diese Construction, die durch die grossen Dimensionen der Originalzeichnung wesentlich erleichtert wurde, dann auch analytisch zu brauchbaren Resultaten überleitete, wird aus Folgendem erhellen. Wenn nämlich der kleinere Berg nach der oben stehenden Formel (4) mit den Constanten:

$$\log \mathfrak{D} = 0,4920 - 8, \quad \lambda_{\mu} = 0,548, \quad \gamma = 0,000450$$

1) Ueber das Spectrum desselben in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. Claes, Wied. Ann. 3. p. 402. 1878.

berechnet und die so erhaltenen Theilordinaten  $\varepsilon'$  von den Gesamtordinaten  $\varepsilon$  subtrahirt wurden, so erhielt man für die Ordinaten  $\varepsilon'' = \varepsilon - \varepsilon'$  des restirenden zweiten Theilberges die in Tab. XIX zusammengestellten Werthe.

Tabelle XIX.

$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^6$	$\varepsilon' \cdot 10^6$	$(\varepsilon - \varepsilon') 10^6$	$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^6$	$\varepsilon' \cdot 10^6$	$(\varepsilon - \varepsilon') 10^6$
0,594	323,3	9,5	313,8	0,588	311,4	12,2	299,2
600	305	7,5	297,5	583	273,5	15,4	258,1
605	265	6,3	258,7	578	232,5	19,5	213,0
610	221	5,2	215,8	576	216,4	21,6	194,8
612	202,8	4,9	197,9	573	195,0	25,8	169,2
615	175	4,5	170,5	568	162,0	32,9	129,1
620	132	4,1	127,9	563	139,0	43,5	95,5
625	95,5	3,5	92,0	558	120	55,2	64,8
630	63,5	3,2	60,3	553	105	64,8	40,2
635	39,4	2,8	36,6	548	92,7	69,0	23,7
640	24,5	2,1	22,4	538	63,0	54,6	8,4
650	9,5	1,5	8,0	530	41,6	36,6	5,0
658	4,0	1,5	2,5	518	24,5	21,0	3,5
670	1,3	1,4	0,0				

Die aufgeführten Abscissen stehen zu je zweien gleichweit von der des Mittelpunktes ( $\lambda_\mu'' = 0,594$ ) ab, und man erkennt, dass ihnen nahezu identische Ordinaten entsprechen.

Dieselbe Construction und Rechnung lässt sich mit gleichem Erfolg auch mit derjenigen Curve ausführen, deren Abscissen (im Gegensatz zu der bisher benutzten) die Quadrate der Wellenlängen sind, und deren Bevorzugung sich sowohl theoretisch wie praktisch in einem Maasse empfiehlt, dass wir fortan in der Gleichung:

$$(4b) \quad \varepsilon = \sum \frac{\mathfrak{D}'}{(\xi - \xi_\mu)^2 + \gamma}$$

stets die  $\xi = \lambda^2$  als Abscissen nehmen.

Unter Benutzung angemessener, von den obigen wenig verschiedenen Constanten erhält man wiederum zwei Einzelberge ( $A$  und  $B$ ), die diesmal in Beziehung auf  $\xi (= \lambda^2)$  befriedigend symmetrisch sind.

21. Nothwendigkeit weiterer Zerlegung. Wenn von beiden so gewonnenen Partialcurven die flachere ( $A$ ) bereits dem theoretischen Gesetz genügt, so ist das für die

steilere (*B*) keineswegs der Fall. Um auch diese mit der Formel in Einklang zu bringen, dazu ist eine weitere Zertheilung derselben nöthig. Man kann nun im allgemeinen jeden solchen Berg als eine Superposition betrachten entweder mehrerer über einander liegender Theilberge (mit gleichen Mittelabscissen) oder mehrerer neben einander liegender (mit ungleichen Mittelabscissen), oder man kann endlich beide Systeme als coëxistirend annehmen.

Zunächst wurde die erstere Möglichkeit als die verhältnissmässig einfachste in Betracht gezogen. Man suchte nämlich die Coëfficienten  $\varepsilon''$  unter Voraussetzung der gegebenen Mittelconstante  $\varepsilon_\mu = (0,594)^2$  durch die vierconstantige Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{\mathfrak{D}_1}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma_1} + \frac{\mathfrak{D}_2}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma_2}$$

wiederzugeben. Nun stellte wirklich schon eine in dieser Richtung ausgeführte Näherungsrechnung, bei welcher die vier Beobachtungspaare:

$\lambda = 0,597$	$\varepsilon = 0,000\ 308$
$= 0,610$	$= 0,000\ 216$
$= 0,625$	$= 0,000\ 091$
$= 0,650$	$= 0,000\ 0085$

zu Grunde gelegt wurden, eine leidliche Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Formel in Aussicht, sodass letztere wohl für gewisse Zwecke als empirisch brauchbar bezeichnet werden darf. Von den vier numerischen Werthen der Constanten indess, nämlich:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_1 &= + 0,000\ 001\ 00, & \gamma_1 &= 0,001\ 5 \\ \mathfrak{D}_2 &= - 0,000\ 001\ 26, & \gamma_2 &= 0,003\ 6 \end{aligned}$$

hat der dritte und mit ihm das ganze zweite Glied einen negativen Werth. Damit verschwindet aber die theoretische Bedeutung der Gleichung, und ist dieselbe insbesondere zur Ableitung der zugehörigen Refractionscurve unbenutzbar.

Bei einer weiteren ähnlichen Rechnung mit intermediär gelegenen Curvenpunkten erhielt man sogar negative  $\gamma$  und damit innerhalb des Beobachtungsbereiches discontinuirliche Sprünge.



22. Nebenberge. Wenn die bisherigen Versuche wesentlich auf der Annahme einer Verschiedenheit der Einzelwerthe  $\gamma$  basirten, so kommt es dagegen bei der Voraussetzung einer Reihe von neben einander liegenden Bergen hauptsächlich auf die Verschiedenheit der Einzelhöhen  $\varepsilon_\mu = \mathfrak{D}'/\gamma$  an, während die Differenzen der  $\mathfrak{D}'$  und  $\gamma$  für sich und dann auch die der einzelnen  $\lambda_\mu$  als weniger wesentlich zurücktreten.

Hier ist nun begreiflicher Weise der Willkür reichlich Spielraum gelassen. Wenn man indess mit einigem Aufwand von Geduld und unter steter Combinirung von Construction und Rechnung planmässig fortschreitet, so stellen sich gewisse nothwendige Bedingungen schon bald und mit genügender Bestimmtheit heraus.

Sofern nämlich erstens ein theoretischer Berg von gegebener Höhe seinen Einfluss auf eine um so geringere Entfernung von seiner Mittellinie ausdehnt, als er steiler und sein Coëfficient  $\gamma$  kleiner ist, und sofern zweitens bei Darstellung der Gesamtcurve ( $B$ ) durch ein einziges Glied zwar die Mittelpartie befriedigend, die niedrigen Theile aber zu hoch ausfallen, so wird man Curve ( $B$ ) in eine Reihe von schmalen, in ziemlich regelmässigen Intervallen von einander abstehenden Einzelbergen mit von der Mitte zum Rande abnehmenden Höhen zu zerlegen suchen. Und um endlich die Kräuselungen, resp. Einschnürungen der entstehenden Summationscurve innerhalb kleiner Grenzen zu halten, muss die Anzahl der Einzelstreifen mit ihrer Steilheit gleichen Schritt halten.

Anfänglich ausgehend von einem Berge, sind wir alsbald zu drei, fünf und endlich zu sieben Nebenbergen fortgeschritten. Bei dieser Siebenzahl sind wir stehen geblieben, da sie nämlich zu einer befriedigenden Darstellung nicht bloss der in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilten Absorptionscoëfficienten, sondern auch der ebenso umfangreichen früheren Refractionsbestimmungen genügt.

23. Erläuterung zu Tabellen und Figur. Demnach ist die direct beobachtete Absorptionscurve ( $A+B$ ) in im Ganzen acht Einzelberge zerfällt. Wir betrachten diese

Zerlegung, wie schon angedeutet, als eine einigermaßen empirische und haben daher, um den innigsten Anschluss an die Beobachtung zu erzielen, bei der letzten Constantencorrection sogar die ausgängliche symmetrische Zweitheilung bei Seite gesetzt, also sämtliche acht Nebenberge als gleichwerthig behandelt. Die bezüglichen Constanten sind in Tab. XX zusammengestellt.

Tabelle XX.  
Constanten der Absorption.

Nr.	$\lambda_\mu$	$\xi = \lambda_\mu^2$	$\gamma$	$\log \left( \frac{\mathfrak{D}g}{2n_m} \right) = \log \mathfrak{D}'$	$\varepsilon_\mu$
I.	0,6195	0,3838	0,000 126 3	0,83779 - 3	54,5
II.	0,6100	0,3721	0,000 100 0	0,88366 - 3	76,5
III.	0,6020	0,3624	0,000 101 2	0,08508 - 2	120,1
IV.	0,5940	0,3528	0,000 100 0	0,16732 - 2	147,0
V.	0,5860	0,3434	0,000 096 8	0,06863 - 2	121,0
VI.	0,5780	0,3341	0,000 095 4	0,85678 - 3	75,4
VII.	0,5677	0,3223	0,000 095 4	0,61911 - 3	43,6
VIII.	0,5530	0,3058	0,000 364 4	0,40048 - 2	69,0

In Tabelle XXI endlich findet man die den Abscissen  $\xi = \lambda^2$  entsprechenden Ordinaten sämtlicher Partialcurven und dann weiter die aus ihnen resultirenden Summationsordinaten, die letzteren verglichen mit den Ordinaten der beobachteten Curven. Die letzte Columnne enthält die Differenzen zwischen beiden.

Tabelle XXI.  
Absorptionscurve.

$\xi = \lambda^2$	Partialcurven								Totalcurve		$\delta$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	berech.	beob.	
0,4489	1,58	1,27	1,60	1,58	1,04	0,54	0,2	0,8	8,6	1,1	-7,5
0,4356	2,45	1,84	2,23	2,12	1,36	0,77	0,32	1,10	12,2	3,5	-8,7
0,4225	4,23	2,90	3,28	2,97	1,84	1,00	0,48	1,5	18,2	9,5	-8,7
0,4096	8,68	5,08	5,22	4,43	2,62	1,24	0,62	2,0	29,9	24,5	-5,4
0,3969	23,06	10,70	9,42	7,20	3,96	1,78	0,74	2,5	59,4	63,5	+4,1
0,3906	39,74	17,25	14,1	9,5	5,1	2,0	0,83	2,7	91,2	95,5	+4,3
0,3838	54,50	32,5	22,2	13,8	6,8	2,9	1,06	3,4	137,2	136,5	-0,7
0,3819	53,07	38,91	25,20	15,54	7,41	3,02	1,13	3,86	148,2	148,2	0
0,3782	43,82	55,60	33,7	19,9	8,8	3,5	1,27	4,3	170,9	175,0	+4,1
0,3721	26,20	76,50	62,24	31,21	12,73	4,67	1,60	5,0	220,2	221,0	+0,8
0,3691	20,2	70,05	82,7	40,0	15,4	5,6	1,85	5,54	241,3	243,3	+2,0
0,3660	15,60	55,92	106,21	53,65	18,9	6,5	2,13	6,1	265,0	265,0	0

$\varepsilon = \lambda^2$	Partialcurven								Totalcurve		$\delta$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	berech.	beob.	
0,3624	11,80	39,41	120,14	76,80	25,58	8,02	2,46	6,70	290,9	290,0	-0,9
0,3600	9,7	31,6	113,58	97,22	31,6	9,2	2,7	7,2	302,4	305,0	+2,6
0,3570	—	—	93,28	125,21	—	—	—	—	318,4	318,2	-0,2
0,3528	6,35	16,27	63,26	147,00	63,00	16,10	4,05	9,76	325,8	323,3	-2,5
0,3481	—	—	—	120,00	98,50	24,65	—	—	319,2	319,2	0
0,3457	4,4	9,7	32,3	97,9	115,6	31,5	6,3	12,5	310,2	311,4	+1,2
0,3434	3,92	8,28	26,31	77,74	121,00	39,50	7,71	14,15	298,6	297,5	-1,1
0,3422	3,6	7,6	23,9	68,5	119,27	44,7	8,0	15,2	290,8	289,4	-1,4
0,3399	3,4	6,7	20,0	54,5	107,5	56,2	10,0	16,5	274,8	273,5	-1,3
0,3364	—	—	—	—	—	71,41	—	—	249,5	249,4	-0,1
0,3341	2,65	4,95	13,47	32,55	63,83	75,40	17,80	21,8	232,5	232,5	0
0,3318	2,47	4,44	11,7	26,8	50,9	72,0	22,55	23,8	214,6	216,4	+1,8
0,3288	2,2	3,85	9,8	21,5	36,9	55,7	32,0	28,9	190,8	195,0	+4,2
0,3249	1,92	3,29	8,07	16,69	26,69	39,97	40,80	34,7	172,1	173,7	+1,6
0,3226	1,7	2,7	7,1	14,2	21,6	32,1	43,50	39,0	161,9	162,0	+0,1
0,3223	—	—	—	—	—	—	43,60	—	161,0	161,0	0
0,3170	1,5	2,4	5,4	10,3	14,1	18,4	34,3	51,9	138,3	139,0	+0,7
0,3113	1,2	2,02	4,49	7,8	10,42	11,73	19,2	63,6	120,4	120,0	-0,4
0,3058	—	—	—	—	—	—	—	69,00	107,3	105,0	-2,3
0,3025	1,0	1,8	3,2	5,58	6,5	6,9	7,5	67,00	99,5	97,9	-1,6
0,3003	—	—	—	—	—	—	—	—	93,2	92,7	-0,5
0,2916	0,8	1,4	2,7	3,82	4,21	3,78	3,80	44,2	64,8	69,4	+4,6
E 0,2809	0,6	1,0	2,05	2,9	3,1	2,6	2,4	25,6	40,2	41,6	+1,4
E 0,2704	0,5	0,6	1,2	2,2	2,16	1,73	1,5	15,9	25,8	26,8	+1,0
b 0,2683	—	—	—	—	—	—	—	—	23,7	24,5	+0,8
b 0,2500	—	—	—	—	—	—	—	—	13,6	10,3	-3,3
F 0,2381	0,35	0,42	0,78	1,11	1,05	0,77	0,58	5,42	10,5	6,0	-4,5
F 0,2190	—	—	—	—	—	—	—	—	7,6	2,5	-5,1

Eine bessere Uebersicht gewährt die zu dieser Tabelle construirte Fig. 2, Taf. IV. Darin ist die ausgezogene Linie die beobachtete, die punktirte die berechnete Curve, die fein gezogenen Linien repräsentiren die acht Partialcurven. In unserer Originalzeichnung entspricht einer Einheit der dritten Ziffer der  $\varepsilon$  ein Abstand von 3 mm und einer Einheit der in Tabelle XXI hingeschriebenen  $\varepsilon$  je 1 mm.

24. Theoretische Schlussbemerkungen. Wenn unsere berechnete Curve noch immer Kräuselungen zeigt, welche die Beobachtungsfehler überschreiten, und wenn insbesondere die niedrigen Theile derselben zu hoch liegen, so wird sich beides vermeiden lassen, wenn man die Zahl der Einzelstreifen noch weiter vervielfältigt, dabei aber durch Verschmälerung derselben sozusagen ihre Fernwirkung verringert. Man gelangt so endlich zu unendlich vielen und

schmalen Flächenelementen, und diese dürften in der That dem theoretischen Vorgang entsprechen.

Ein bekanntes Beispiel solcher weit gehenden Zerlegbarkeit bieten ja die Absorptions- wie Emissionsspectra farbiger Gase. Noch näher mögen diejenigen Lichtquellen liegen, deren Spectrum aus mehr oder minder breiten Bändern besteht, welche einzeln keine wahrnehmbaren Unterbrechungen zeigen.

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Aether- und Körpertheilchen werden sich dann vielleicht die Massen  $m'_1, m'_2 \dots$  der entsprechenden Bewegungsgleichungen<sup>1)</sup> nicht bloß auf heterogene Molecularqualitäten, sondern auch auf die Bestandtheile des nämlichen Molecüls beziehen, dem damit also als Ganzem verschiedene Eigenschwingungen und ein verschiedenes lebhaftes Mitschwingen für solche von aussen kommende Eigenschwingungen zugesprochen würden.

#### IV. Nochmals zum Zusammenhang zwischen Refraction und Absorption.

25. Vorbemerkung. Wenn bei der früheren Berechnung unserer Refractionsversuche vorausgesetzt wurde, dass die bezüglichlichen Absorptionscurven näherungsweise durch ein einziges Glied (vgl. p. 358) darstellbar seien, so qualificiren sich dieselben dadurch selbst als eine Näherungsrechnung. In der That stellten sich auch die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung für diejenigen Bestimmungen namentlich im Roth, welche dem Absorptionsstreifen nahe liegen, und für welche der unberücksichtigt gebliebene steile Abfall der Absorptionscurven von besonderem Einfluss ist, meistens zu gross, als dass sie füglich bloss aus der Schwierigkeit der Einstellungen auf stark absorbirtes Licht erklärt werden könnten. Nunmehr, wo wir über eine sich der Erfahrung vollständig anschliessende Absorptionscurve verfügen, sollen auf Grundlage derselben auch jene Refractionscurven revidirt werden.

1) Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 658. 1879. Berl. Monatsber. p. 880. Nov. 1879.

26. Die theoretischen Ausdrücke. Bedeutet  $a$  den Refractions- und  $b$  den Extinctionscoefficienten für eine Wellenlänge  $\lambda$ , und heissen  $\lambda_\mu$ ,  $\mathfrak{D}$ ,  $g$  die Bestandtheile des Mittels charakterisirenden Constanten, so bestehen der Theorie zufolge die direct ableitbaren Beziehungen:

$$(5) \quad 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D}g\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + g^2\lambda^2}, \quad a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + g^2\lambda^2}.$$

Dieselben gehen durch Einführung zweier neuer, die Nenner vereinfachender Constanten  $\lambda_\mu$  und  $\gamma$  mittelst der Relationen:

$$(6) \quad \lambda_\mu^2 = \lambda_m^2 - \frac{1}{2}g^2, \quad \gamma = g^2\lambda_\mu^2 - \frac{1}{4}g^4$$

über in die Formen:

$$(7) \quad 2a\frac{b}{\lambda} = \sum \frac{\mathfrak{D}g}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \gamma}, \quad a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_\mu^2 - \frac{1}{2}g^2)}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \gamma},$$

deren praktische Handhabung noch bequemer wird, wenn überdies die kleinen Grössen  $\mathfrak{D}g^2$ ,  $g^4$  vernachlässigt werden dürfen.

Sondern wir in diesen Ausdrücken diejenigen Glieder aus, die sich auf Absorption und brechende Kraft des modificirten Lösungsmittels (einschliesslich des Einflusses etwa entfernt liegender Streifen) beziehen, so wird sich unter vorstehender Voraussetzung insbesondere für den zweiten schreiben lassen:

$$(8) \quad a^2 - b^2 - 1 = n^2 - 1 + \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \gamma}.$$

Nun ist damals für das isolirte Lösungsmittel mit den Constanten  $\mathfrak{A}_0$ ,  $\mathfrak{B}_0$ ,  $\mathfrak{C}_0$ ,  $\mathfrak{R}_0$  gesetzt worden:

$$\begin{aligned} n_0^2 - 1 &= -\mathfrak{R}_0\lambda^2 + \mathfrak{A}_0 + \frac{\mathfrak{B}_0}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}_0}{\lambda^4} \\ &= \mathfrak{A}_0(1 - k\lambda^2) + \frac{\mathfrak{B}_0}{\lambda^2} \left(1 + \frac{c}{\lambda^2}\right) \\ &= \mathfrak{A}_0x + \mathfrak{B}_0y. \end{aligned}$$

Wenn ferner für die übrigen Mittel näherungsweise  $k$  und  $c$  als von der Concentration unabhängig angesehen wurden, geben wir diesmal letztere Grösse frei, nehmen also allgemeiner:

$$(9) \quad n^2 - 1 = (\mathfrak{A}_0 + \alpha)x + (\mathfrak{B}_0 + \beta)\frac{1}{\lambda^2} + (\mathfrak{C}_0 + \gamma)\frac{1}{\lambda^4}.$$

Es sind dies die definitiven Formeln, mittelst welcher sich die  $a$  und  $b$  aller Concentrationen für den ganzen Umfang des Absorptionsgebietes berechnen lassen.

Für das von uns angestrebte specielle Ziel sind indess noch weitere Vernachlässigungen zulässig. Wir benutzen nämlich nur die Absorptionscurven stark verdünnter Lösungen zur Gewinnung der Constanten und berechnen dann mit Hülfe dieser die Refractionscurven bloss zwischen den Grenzen, innerhalb deren sie direct beobachtet sind.

Treten nun überhaupt in dem Producte  $2ab$  der linken Seite des ersteren der Ausdrücke (5) die geringen Schwankungen von  $a$  gegen die weit stärkeren von  $b$  zurück, so unterscheidet sich insbesondere für dünne Lösungen  $a$  so wenig von  $n$ , dass letzteres dafür substituirt werden darf. Und sofern die gemessene Absorptionscurve für den mittleren Theil auf nur drei Ziffern sichergestellt, für diesen Bereich aber die Brechungsindices  $n$  auf ebensoviele Ziffern constant sind, so wird es gestattet sein, für  $a$  seinen etwa der Wellenlänge  $\lambda_\mu$  entsprechenden Mittelwerth  $a = n_\mu$  in die Formel einzuführen. Demnach erhält dieselbe die bereits oben verwerthete Form:

$$(4b) \quad \varepsilon + S \frac{\mathfrak{D}'}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma},$$

und aus den experimentell ermittelten Constanten  $\mathfrak{D}', \gamma$  leitet man daher nunmehr ab:

$$(10) \quad g^2 = \frac{\gamma}{\lambda_\mu^2}, \quad \frac{\mathfrak{D}}{2n_\mu} = \frac{\mathfrak{D}'}{g}.$$

Was ferner den auf beliebige Concentrationen zu beziehenden zweiten der Ausdrücke (5) betrifft, so ist innerhalb unserer früheren Versuchsgrenzen der einem beobachteten  $a^2$  sich zuordnende Werth von  $b^2$  stets unmerklich geblieben. Unsere jetzigen Rechnungen haben überdies gelehrt, dass auch die kleine Grösse  $\alpha k$  vernachlässigt werden darf. Wir schreiben demnach bei Combination von 8 und 9:

$$(11) \quad a^2 - n_0^2 = \alpha + \frac{\beta}{\varepsilon} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2} + S \frac{\mathfrak{D}(\varepsilon - \varepsilon_\mu)}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma}.$$

21. Art der Anwendung. Um das Dispersionsgesetz der Refraction in vorstehender Form auf Cyanin in Anwendung zu bringen, beachte man, dass der rechts stehende

Summationsausdruck acht Glieder umfasst mit den Constanten  $\mathfrak{D}_1, \varepsilon_1, \gamma_1, \dots, \mathfrak{D}_8, \varepsilon_8, \gamma_8$ . Greifen wir aus diesen etwa  $\mathfrak{D}_4$  als dem höchsten Partialberg angehörig heraus, so lässt sich auch schreiben:

$$(12_a) \quad \left\{ \begin{array}{l} a^2 - n_0^2 = \alpha + \frac{\beta}{\varepsilon} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2} + \mathfrak{D}_4 \mathfrak{F}(\lambda), \\ \mathfrak{F}(\lambda) = \frac{1}{\mathfrak{D}_4} \sum \frac{\mathfrak{D}(\varepsilon - \varepsilon_\mu)}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma}. \end{array} \right.$$

Sofern nun die Grössen  $\varepsilon_\mu, \gamma$  absolute Constanten und die  $\mathfrak{D}$  dem Farbstoffgehalte proportional sind, so ist die neue Function  $\mathfrak{F}(\lambda)$  von der Concentration unabhängig. Sie lässt sich daher aus den oben mitgetheilten Absorptionsversuchen ein für allemal ableiten. Kennt man diese für beliebige Wellenlängen, so genügen alsdann vier Refractionsbestimmungen, um mittelst Gl. 12<sub>a</sub> die vier Constanten  $\alpha, \gamma, \beta, \mathfrak{D}_4$  der einzelnen Lösungen und daraus endlich die Refractionsindices der intermediär liegenden Wellenlängen zu berechnen.

Aus praktischen Gründen mag übrigens in Rücksicht auf Gl. 10 geschrieben werden:

$$(12_b) \quad \left\{ \begin{array}{l} a^2 - n_0^2 = \alpha + \frac{\beta}{\varepsilon} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2} + P \cdot F(\lambda), \\ F(\lambda) = \frac{1}{\mathfrak{D}_4} \sum \frac{\mathfrak{D}'}{g} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma}, \quad \mathfrak{D}_4 = P \cdot \frac{\mathfrak{D}_4'}{g_4}. \end{array} \right.$$

Schliesslich werde zur Charakterisirung der hier vorkommenden einzelnen Summanden bemerkt, dass jedem derselben zufolge den Beziehungen:

$$\eta = \frac{\mathfrak{D}'}{g} \frac{\varepsilon - \varepsilon_\mu}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma}, \quad \frac{d\eta}{d\varepsilon} = - \frac{\mathfrak{D}'}{g} \frac{[(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 - \gamma]}{[(\varepsilon - \varepsilon_\mu)^2 + \gamma]^2},$$

ein Maximum und Minimum der Brechung entspricht, welches bestimmt ist durch die Attribute:

$$(13) \quad \varepsilon_M = \varepsilon_\mu \pm \sqrt{\gamma}, \quad \eta_M = \pm \frac{\mathfrak{D}'}{2g\sqrt{\gamma}}.$$

22. Tabellen und Curve. Zur Berechnung des Verlaufes von  $F(\lambda)$  sind zunächst in Tab. XXII die den acht Einzelstreifen entsprechenden  $g^2, \log \mathfrak{D}'/g$  aus Tab. XX abgeleitet und die bezüglichen  $\varepsilon_M, \eta_M$  hinzugefügt.



Tabelle XXII.  
Constanten der Refraction.

Nr.	$g^2$	$\log\left(\frac{\mathfrak{D}'}{g}\right) = \log\left(\frac{\mathfrak{D}}{2n_\mu}\right)$	$\varepsilon_M$	$\eta_M$
I.	0,000 329	0,57913 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3955 \\ 0,3725 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 16,88$
II.	0,000 269	0,66899 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3821 \\ 0,3621 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 23,34$
III.	0,000 279	0,86197 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3725 \\ 0,3523 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 36,17$
IV.	0,000 283	0,94111 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3628 \\ 0,3428 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 43,66$
V.	0,000 288	0,84360 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3532 \\ 0,3336 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 35,46$
VI.	0,000 285	0,62900 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3439 \\ 0,3247 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 21,79$
VII.	0,000 296	0,38345 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3321 \\ 0,3126 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 12,38$
VIII.	0,001 192	0,86239 - 1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3253 \\ 0,2863 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right\} 19,08$

Alsdann sind für sämtliche Scalentheile unseres Fixators<sup>1)</sup>, auf welche bei den Refractionsbestimmungen eingestellt wurde, die einzelnen  $\eta$  berechnet, und durch algebraische Summirung derselben erhielt man ebensoviele Werthe von  $F(\lambda)$ . Man findet die Ordinaten der Particularcurven, sowie die der Totalcurve in Tab. XXIII (s. p. 370) zusammengestellt.

Mit Hülfe derselben construirte man endlich Fig. 1 Taf. V, soweit diese in ihren Theilen  $a$  und  $c$  den beiden beobachteten Intervallen — im Blaugrün zwischen den Wellenlängen 0,431 und 0,551 und im Roth zwischen 0,641 und 0,787 — entspricht. Der mittlere Theil derselben, Fig. 1, Taf. V, der die am stärksten absorbirten Strahlen umfasst, ist unter Zuziehung passend berechneter Einzelpunkte wesentlich durch Zeichnung ergänzt; die Grenzen selbst sind durch die beiden Verticalen  $\mathfrak{G}$ ,  $\mathfrak{G}$  angedeutet. Auch diesmal entspricht in der Originalzeichnung einem Zuwachs der Abscissen um eine Einheit der dritten Ziffer je 3 und einer Einheit der Ordinaten der Tab. XXIII ebenfalls 2 mm.

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 488—495; die zugehörigen Wellenlängen s. p. 493.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

Tabelle XXIII.  
Refractionseurve.

Sc.	Partialcurven								Totalcurve
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	F( $\lambda$ )
43	1,328	1,570	2,371	2,760	2,140	1,270	0,697	2,000	+ 14,136
42	1,610	1,888	2,833	3,278	2,529	1,493	0,814	2,318	+ 16,763
A 41	2,022	2,343	3,485	3,998	3,062	1,795	0,972	2,735	+ 20,412
40	2,613	2,979	4,375	4,966	3,766	2,188	1,146	3,253	+ 25,286
a 39,4	3,066	3,454	5,027	5,660	4,259	2,461	1,310	3,598	+ 28,835
39	3,466	3,862	5,579	6,238	4,670	2,684	1,420	3,869	+ 31,788
B 38,6	3,920	4,318	6,182	6,865	5,109	2,919	1,535	4,131	+ 34,979
38	4,853	5,222	7,355	8,062	5,923	3,353	1,743	4,644	+ 41,155
C 37	7,136	7,293	9,902	10,537	7,571	4,198	2,140	5,540	+ 54,317
36	11,857	11,210	14,311	14,543	10,080	5,434	2,689	6,694	+ 76,818
35	13,926	20,041	23,466	22,060	14,413	7,593	3,515	8,255	+ 113,269
34	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 93,60
D 33	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 22,60
32	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 59,90
31	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 87,50
30	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 86,60
29	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 84,75
28	-4,136	-5,839	-10,833	-14,295	-13,441	-9,897	-7,511	-17,407	+ 82,859
E 27	-3,763	-5,241	-9,156	-12,458	-11,467	-8,234	-5,954	-18,934	+ 75,207
26	-3,454	-4,808	-8,225	-11,046	-10,002	-7,021	-4,908	-17,104	+ 66,568
b 25	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 59,60
24	-3,029	-4,114	-7,010	-9,255	-8,207	-5,614	-3,761	-13,460	+ 54,450
23	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 50,25
22	-2,731	-3,670	-6,484	-8,086	-7,071	-4,759	-3,107	-11,014	+ 46,922
F 21	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 43,90
20	-2,520	-3,363	-5,636	-7,335	-6,329	-4,215	-2,707	-9,486	+ 41,591
19	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 39,65
18	-2,363	-3,136	-5,230	-6,736	-5,801	-3,835	-2,435	-8,443	+ 37,979
17	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 36,45
16	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 35,10
15	-2,174	-2,867	-4,753	-6,082	-5,200	-3,408	-2,136	-7,311	+ 33,931
14	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 32,85
13	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 32,10
12	-2,045	-2,684	-4,433	-5,648	-4,802	-3,130	-1,945	-6,603	+ 31,290
11	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 30,60
10	-1,971	-2,582	-4,253	-5,405	-4,585	-2,986	-1,843	-6,224	+ 29,849
9	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 29,35
G 8	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 28,65
7	-1,881	-2,458	-4,039	-5,117	-4,326	-2,800	-1,724	-5,782	+ 28,127
6	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 27,70

Man übersieht so deutlich, dass im Gegensatz zu dem Verlaufe der Particularcurve der Berg der Totalcurve schmal, ihr Thal gestreckt ist, und dass die Höhe des ersteren die Tiefe des letzteren bedeutend überragt. Selbstverständlich haben die Kräuselungen der von uns berechneten Absorptionseurven auch hier entsprechende Kräuselungen zur

Folge, indess verläuft die Curve  $F(\lambda)$  für das beobachtete Strahlungsgebiet sehr regelmässig.

23. Die Refractionscurven. Hiernach konnte Gl. 12<sub>b</sub> der Reihe nach auf sämtliche Concentrationen<sup>1)</sup> angewandt werden. Während in der früheren Arbeit (bei constant gedachtem  $c$ ) ausser  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mathfrak{D}$  auch  $\lambda_\mu$  als veränderlich genommen werden musste, sind die diesmaligen Constanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $P$ .

Tabelle XXIV.

Concentrirte Lösung ( $\frac{1}{3}$ ).

$$\gamma = 0,000\ 748$$

$$\beta = -0,004\ 754$$

$$\alpha = 0,045\ 560$$

$$P = 0,001\ 128\ 0$$

Normallösung ( $\frac{1}{3}$ ).

$$\gamma = 0,000\ 724$$

$$\beta = -0,003\ 846$$

$$\alpha = 0,028\ 679$$

$$P = 0,000\ 674\ 2$$

Sc.	$\alpha$		$\delta$	$\delta_0$	$\alpha$		$\delta$	$\delta_0$
	beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.		
42	1,37835	1,37835	0	+ 4	1,36993	1,36995	- 2	+11
41	1,38023	1,38023	0	- 4	1,37128	1,37128	0	- 4
40	1,38265	1,38261	+4	- 5	1,37301	1,37291	+10	- 7
39,4	1,38432	1,38428	+4	+ 3	—	—	—	—
39	1,38566	1,38563	+3	+14	1,37495	1,37492	+ 3	-15
38,6	1,38715*	1,38715	0	+35	—	—	—	—
38	—	—	—	—	1,37763	1,37763	0	+ 7
37	—	1,3955	—	—	1,38122*	1,38122	0	+84
36	—	1,4049	—	—	—	1,3871	—	—
35	—	1,4198	—	—	—	1,3963	—	—
34	—	1,4123	—	—	—	1,3920	—	—
33	—	1,3840	—	—	—	1,3750	—	—
32	—	1,3503	—	—	—	1,3550	—	—
31	—	1,3391	—	—	—	1,3485	—	—
30	—	1,3383	—	—	—	1,3491	—	—
28	—	1,3421	—	—	—	1,3513	—	—
26	—	1,3497	—	—	—	1,3558	—	—
24	—	1,3552	—	—	—	1,3596	—	—
20*	—	1,3624	—	—	1,36449	1,36442	+ 7	+ 6
18,8*	—	—	—	—	1,36560	1,36559	+ 1	+ 3
18	—	—	—	—	1,36620	1,36613	+ 7	0
17	—	—	—	—	1,36690	1,36693	- 3	- 8
16	—	—	—	—	1,36774	1,36769	+ 5	+ 3
15	—	1,3676	—	—	1,36853	1,36845	+ 8	+ 7
14	—	—	—	—	1,36913	1,36910	+ 3	+ 7
13	—	—	—	—	1,36977	1,36967	+10	+15
11,8*	—	—	—	—	1,37050	1,37047	+ 3	+11
10	—	1,3713	—	—	1,37150	1,37157	- 7	+ 1
8	—	—	—	—	1,37267	1,37268	- 1	+18
7	1,37326	1,37326	0	+ 4	—	—	—	—

1) l. c. p. 506—510.

Tabelle XXV.

Concentration ( $\frac{2}{3}$ ). $\gamma = 0,000\ 099$  $\beta = -0,000\ 226$  $\alpha = 0,017\ 720$  $P = 0,000\ 419\ 1$ Concentration ( $\frac{1}{3}$ ). $\gamma = -0,000\ 068$  $\beta = 0,000\ 640$  $\alpha = 0,009\ 040$  $P = 0,000\ 224\ 7$ 

Sc.	$\alpha$		$\delta$	$\delta_0$	$\alpha$		$\delta$	$\delta_0$
	beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.		
42	—	1,36592	—	—	1,36197*	1,36190	+ 7	— 3
41	1,36698	1,36699	— 1	— 6	1,36279	1,36273	+ 6	— 5
40,2*	1,36802	1,36799	+ 3	— 7	—	—	—	—
40	—	—	—	—	1,36359	1,36365	— 6	—17
39	1,36966	1,36971	— 5	—19	1,36464	1,36467	— 3	—12
38	1,37160	1,37161	— 1	— 2	1,36591	1,36591	0	0
37	—	1,3740	—	—	1,36759*	1,36742	+17	+43
36	—	1,3779	—	—	—	1,3697	—	—
35	—	1,3822	—	—	—	1,3731	—	—
34	—	1,3812	—	—	—	1,3720	—	—
33	—	1,3708	—	—	—	1,3664	—	—
32	—	1,3585	—	—	—	1,3600	—	—
31	—	1,3547	—	—	—	1,3581	—	—
30	—	1,3553	—	—	—	1,3583	—	—
28	—	1,3565	—	—	—	1,3597	—	—
26	—	1,3598	—	—	—	1,3617	—	—
24	—	1,3624	—	—	—	1,3633	—	—
22	—	—	—	—	1,36481*	1,36470	+11	+ 8
21	—	—	—	—	1,36528*	1,36527	+ 1	+ 4
20	—	1,3658	—	—	1,36573	1,36580	— 7	— 3
19	—	—	—	—	1,36627	1,36628	— 1	+ 5
18	—	—	—	—	1,36676	1,36674	+ 2	+10
17	1,36772*	1,36760	+12	+20	1,36720	1,36720	0	+ 8
16	1,36811	1,36816	— 5	+ 3	1,36767	1,36764	+ 3	+13
15	1,36879	1,36873	+ 6	+12	1,36808	1,36809	— 1	+ 8
14	1,36922	1,36920	+ 2	+ 8	1,36850	1,36847	+ 3	+13
13	1,36956	1,36962	— 6	— 3	1,36888	1,36884	+ 4	+15
12	1,37021	1,37012	+ 9	+ 8	1,36924	1,36922	+ 2	+ 9
11	1,37060	1,37057	+ 3	0	1,36955	1,36960	— 5	+ 2
10	1,37101	1,37104	— 3	— 7	1,36992	1,36998	— 6	0
9	1,37146	1,37143	+ 3	— 4	1,37028	1,37031	— 3	+ 1
8	1,37191	1,37186	+ 5	+ 1	1,37063	1,37065	— 2	+ 1
7	1,37232	1,37232	0	—10	1,37100	1,37106	— 6	— 3

Und wenn zwar anfangs versucht wurde, unter Vernachlässigung von  $\gamma$  mit dreien auszukommen, so nöthigten alsbald die stärkeren Concentrationen, die Vierzahl derselben wieder herzustellen. Sie wurden mittelst vier passend gewählter Beobachtungen berechnet und dann unter Zuziehung der übrigen einigermaßen ausgeglichen. Man findet nun in den Tabellen XXIV—XXVI (p. 371, 372, 373) neben den Scalentheilen

len des Fixators die beobachteten und berechneten Brechungsindices  $a$  sowie die Differenzen  $\delta$  zwischen beiden. Endlich sind auch die Differenzen  $\delta_0$  der früheren Berechnung hinzugefügt.

Tabelle XXVI.

Concentration ( $1/12$ )					Concentration ( $1/30$ )				
$\gamma = -0,000\ 078$					$\gamma = -0,000\ 065$				
$\beta = 0,000\ 457$					$\beta = 0,000\ 467$				
$\alpha = 0,002\ 344$					$\alpha = 0,000\ 709$				
$P = 0,000\ 053\ 8$					$P = 0,000\ 016\ 7$				
Sc.	$a$		$\delta$	$\delta_0$	$a$		$\delta$	$\delta_0$	
	beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.			
42	—	1,35827	—	—	—	1,35745	—	—	
41	1,35887	1,35886	+ 1	+ 1	—	1,35800	—	—	
40	1,35950	1,35946	+ 4	+ 3	1,35858	1,35854	+ 4	+ 4	
39	1,36006	1,36007	— 1	0	—	1,35906	—	—	
38	1,36068	1,36072	— 4	0	1,35951	1,35958	— 7	— 3	
37	1,36136	1,36139	— 3	+ 4	1,36011	1,36009	+ 2	+ 9	
36	—	1,3623	—	—	1,36079*	1,36064	+ 15	+ 29	
35	—	1,3634	—	—	—	1,3613	—	—	
34	—	1,3634	—	—	—	1,3616	—	—	
33	—	1,3623	—	—	—	1,3615	—	—	
32	—	1,3610	—	—	—	1,3614	—	—	
31	—	1,3609	—	—	—	1,3616	—	—	
30	—	1,3612	—	—	—	1,3620	—	—	
29	—	—	—	—	1,36261*	1,36232	+ 29	+ 28	
28	—	1,3620	—	—	1,36286*	1,36268	+ 18	+ 12	
27	—	—	—	—	1,36316	1,36308	+ 8	+ 5	
25	—	1,3636	—	—	1,36392	1,36389	+ 3	+ 2	
23	—	—	—	—	1,36461	1,36460	+ 1	+ 1	
21	1,36525	1,36522	+ 3	+ 5	1,36524	1,36532	— 8	— 6	
19	1,36603	1,36595	+ 8	+ 9	1,36600	1,36600	0	+ 2	
17	1,36669	1,36665	+ 4	+ 5	1,36666	1,36666	0	+ 2	
15	1,36737	1,36736	+ 1	0	1,36732	1,36735	— 3	— 1	
14	—	—	—	—	1,36768	1,36764	+ 4	+ 5	
13	1,36801	1,36795	+ 6	+ 3	1,36799	1,36793	+ 6	+ 7	
11	1,36865	1,36862	+ 3	— 3	1,36865	1,36859	+ 6	+ 6	
9	1,36924	1,36925	— 1	— 8	—	—	—	—	

Vergleicht man insbesondere die beiden letzten Columnen, so sieht man, dass die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung jetzt auch für die dem Absorptionsstreifen zunächst liegenden Strahlen eine ebenso befriedigende ist wie für die entfernteren. Während früher namentlich im rothen Felde die Krümmung der beobachteten Curve die der berechneten soweit übertraf, dass sich beide

in zwei Punkten schnitten, sind diesmal die Abweichungen weit mehr als zufällige zu bezeichnen.

Nach dieser Richtung lässt also die theoretische Darstellung der mitgetheilten Messungen an Schärfe nichts mehr zu wünschen übrig.

24. Verlauf der Constanten. Die Constanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $P$  sämtlicher Lösungen sind in Tab. XXVII und die Quotienten  $P/C$ ,  $\alpha/C$ ,  $P/\alpha$  in Tab. XXVIII zusammengestellt. Während früher bloß die  $\mathfrak{D}$  (resp.  $P$ ), nicht aber die  $\alpha$  der Concentration proportional waren, zeigen sich diesmal die Quotienten  $P/\alpha$  als völlig constant. Es folgen daher nunmehr beide Coëfficienten dem in Rede stehenden Proportionalitätsgesetze. Was endlich die  $\beta$  und  $\gamma$  betrifft, so ist eine gesetzmässige Aenderung dieser kleinen Grössen um deshalb nicht zu erwarten, weil die von uns an den Refractionsbestimmungen anzubringende Temperaturcorrection<sup>1)</sup> nothgedrungen von der Farbe absehen musste und daher bloß eine approximative ist. Setzten wir den theoretisch einfachsten Fall, dass  $\beta$  und  $\gamma$  entweder ebenfalls der Concentration proportional oder aber gleich Null wären, dann würden, wie ohne Weiteres aus Gl. 12 einleuchtet, die Refractionscurven sämtlicher Lösungen die Alkoholcurve in einem und demselben Punkte schneiden. Das trifft nun freilich nach den Beobachtungen<sup>2)</sup> nahezu für die dünneren, nicht aber für die dichteren Concentrationen zu.<sup>3)</sup>

Tabelle XXVII.

$C$	$P$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\frac{5}{3}$	0,001 128 0	0,045 560	-0,004 754	0,000 748
$\frac{3}{3}$	0,000 674 2	0,028 679	-0,003 846	0,000 724
$\frac{2}{3}$	0,000 419 1	0,017 720	-0,000 226	0,000 099
$\frac{1}{3}$	0,000 224 7	0,009 040	0,000 640	-0,000 068
$\frac{1}{12}$	0,000 053 8	0,002 344	0,000 457	-0,000 078
$\frac{1}{36}$	0,000 016 7	0,000 709	0,000 467	-0,000 065

1) L. c. p. 499.

2) Vgl. Wied. Ann. 12. Taf. IV Fig. 12. 1881.

3) Machte man die Annahme, dass eine Temperaturerhöhung auf das gelöste Cyanin wie auf den Alkohol bloß dilatirend wirke, so würden

Tabelle XXVIII.

$C$	$P/C$	$\alpha/C$	$P\alpha$	$2\mathfrak{D}/C$	$\alpha/C$	$2\mathfrak{D}/\alpha$
$\frac{3}{3}$	0,000 677	0,0273	0,0247	0,006 96	0,0219	0,318
$\frac{2}{3}$	0,000 674	0,0287	0,0236	0,006 90	0,0216	0,319
$\frac{1}{3}$	0,000 629	0,0266	0,0237	0,006 56	0,0234	0,281
$\frac{1}{3}$	0,000 674	0,0271	0,0248	0,006 79	0,0236	0,238
$\frac{1}{12}$	0,000 646	0,0281	0,0230	0,006 67	0,0334	0,200
$\frac{1}{36}$	0,000 601	0,0255	0,0236	0,005 40	0,0497	0,109

Sofern endlich in der früheren Arbeit die geringeren Concentrationen zugleich spectrometrisch und photometrisch untersucht sind, so entsteht noch die Frage, wie sich bei der jetzigen Berechnung die Constanten  $\mathfrak{D}_1$  der Refraktionsbestimmungen zu den gleichnamigen der Absorptionsbestimmungen stellen werden.

Die  $\mathfrak{D}_1$  der ersteren erhält man mittelst der dritten der Gl. 12<sub>b</sub> aus den entsprechenden  $P$ . Was dagegen die letzteren betrifft, so sind zunächst die früheren Concentrationen mit der in diesem Aufsatz (p. 355) untersuchten zu vergleichen. Es geschieht das mittelst der Beziehung:

$$(14) \quad \frac{a' b'}{a'' b''} = \frac{n' \varepsilon'}{n'' \varepsilon''} = \mathfrak{D}',$$

in welcher die  $a, b$  auf beliebige Farben und die  $\mathfrak{D}$  auf beliebige Einzelstreifen bezogen werden dürfen und für die  $a$ , resp.  $n$  meistens schon allgemeine Mittelwerthe genügen. Offenbar ist es bei dieser Behandlung im Gegensatz zur früheren gleichgültig, ob die bezüglichen Messungen die Absorptionscurve ganz oder nur theilweise umfassen. Wir ergänzen daher die bloss auf  $\frac{1}{36}$  und  $\frac{1}{12}$  Bezug nehmenden vormaligen Mittheilungen durch Aufführung auch der Ergebnisse von  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$ . Man findet nämlich in der dritten Columne der Tab. XXIX die aus möglichst vielen Einzelbeobachtungen durch Mittelbildung gewonnenen relativen Concentrationsverhältnisse ( $Q$ ) der früheren Lösungen zur

die beiderseits vom Absorptionsmaximum liegenden Curvenhälften eine gänzlich verschiedene Aenderung erleiden. Es würden nämlich die blauen Theile, namentlich der beiden stärksten Lösungen gegen die rothen Theile derselben gehoben, und so erschiene die oben gedachte Constanz der Durchschnittspunkte keineswegs als unwahrscheinlich.



jetzigen Normallösung. Dabei sind die in der zweiten Columne aufgeführten Werthe  $d$  (in Tausendsteln des Millimeters) als die entsprechenden wirksamen Dicken, d. h. als die Dicken der Glimmerblättchen des Absorptionsgefässes, angenommen. Wenn sich freilich diese Quotienten  $Q$  unter einander verhalten nicht wie die Zahlen der ersten, sondern der vierten Columne, so ist das, wie schon a. a. O.<sup>1)</sup> hervor-  
gehoben wurde, wesentlich auf zwei Fehlerquellen zurückzuführen. Die erste liegt in der Schwierigkeit der sphärometrischen Bestimmung so kleiner Dicken, und hat eben die seither noch wiederholte Ausführung derselben von verschiedenen Beobachtern und bei verschiedener Anordnung der Appartheile zu wenig übereinstimmenden Werthen geführt. Die zweite rührt von der raschen Verdunstung der Flüssigkeit bei höherer Zimmertemperatur her; sie hat den Effect, die Concentration namentlich der stärkeren Lösungen zu vergrößern. In der letzten Columne endlich findet man diejenigen Dicken  $d'$ , die den nominellen Concentrationen der ersten Columne unter der Annahme entsprechen würden, dass wenigstens  $\Sigma d = 107,9$  sphärometrisch nahezu richtig bestimmt worden wäre.

Tabelle XXIX.

$C$	$d$	$Q$	$Q: 7,1$	$d'$
$\frac{1}{36}$	22,8	7,1	1,0	22,8
$\frac{9}{36}$	19,4	14,2	2,0	13,0
$\frac{19}{36}$	27,8	80,7	11,4	26,3
$\frac{24}{36}$	37,8	204,4	28,8	45,7

Aus den Quotienten  $Q$  ergibt sich nunmehr auch die Dispersionsconstante  $\mathfrak{D}_4$ , welche man mit den bezüglichlichen Werthen der Refractionsbeobachtungen in Tab. XXX zusammengestellt findet.

Tabelle XXX.

$C$	$\mathfrak{D}_4$	
	Refraction	Absorption
$\frac{1}{36}$	0,000 014 6	0,000 016 5
$\frac{1}{12}$	0,000 046 9	0,000 033 4
$\frac{1}{3}$	0,000 196	0,000 190
$\frac{2}{3}$	0,000 366	0,000 482

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 513 u. 515. 1881.

Wie man ersieht, ist die Uebereinstimmung für  $\frac{1}{30}$  und  $\frac{1}{3}$  gut, und wenn zwar für  $\frac{1}{12}$  der Absorptionswerth etwas zu klein, für  $\frac{2}{3}$  zu gross ausgefallen ist, so wird man doch diese Zahlen in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen als identisch ansehen dürfen.

So findet denn die unseren Versuchen zu Grunde gelegte Theorie durch gegenwärtige Abhandlung selbst in Beziehung auf die Einzelheiten eine erneuerte Bestätigung.

Im Anschluss an vorstehenden Aufsatz lassen wir noch eine nach denselben Grundsätzen durchgeführte Berechnung zweier Beobachtungsreihen Kundt's<sup>1)</sup> folgen. Vorausgesetzt ist dabei nur, dass unsere Normalabsorptionscurve auch auf das von diesem benutzte Cyanin anwendbar sei. Die Brechungsindices des Alkohols sind den Bestimmungen Kundt's selber entnommen und mittelst einer passenden Formel ausgeglichen.

Tabelle XXXI.

Fraunhofer'sche Linien	Verdünnte Cyaninlösung				Concentrirte Cyaninlösung			
	direct beob.	gekreuzt beob.	ber.	$\delta$	direct beob.	gekreuzt beob.	ber.	$\delta$
A	1,3664	1,3666	1,36664	-0,4	1,3732	1,3732	1,37320	0
a	1,3678	1,3678	1,36788	-0,8	1,3754	1,3756	1,37557	+ 0,3
B	1,3690	1,3691	1,36916	-0,6	1,3779	1,3781	1,37828	- 1,8
C	—	1,3714	1,37119	+2,1	—	1,3831	1,38310	0
D	—	—	1,36813	—	—	—	1,36755	—
E*	—	1,3666	1,36693	-3,3	—	1,3658	1,36277	+30,3
b*	—	1,3675	1,36802	-5,2	—	—	1,36513	—
F	—	1,3713	1,37085	+4,5	—	1,3705	1,37050	0
G	1,3755	1,3757	1,37571	-0,1	1,3775	1,3779	1,37768	+ 2,2
H	—	1,3793	1,37930	0	1,3819	1,3821	1,38210	0

$$a^2 - n_0^2 = a + \frac{\beta}{\lambda^2} + \frac{\gamma}{\lambda^4} + PF(\lambda).$$

$$\gamma = 0$$

$$\beta = +0,000\ 015$$

$$\alpha = 0,006\ 30$$

$$P = 0,000\ 186\ 2$$

$$\gamma = -0,000\ 15$$

$$\beta = +0,002\ 59$$

$$\alpha = 0,013\ 23$$

$$P = 0,000\ 552\ 9$$

Bezüglich der Beobachtungsfehler werde bemerkt, dass dieselben nach Kundt's Angaben für die weniger absorbir-

1) Kundt, Pogg. Ann. 145. p. 67. 1872.

ten Strahlen gegen zwei Einheiten der vierten Decimale und für die stark absorbirten etwa doppelt soviel betragen. Ebenso gross sind auch die Differenzen zwischen den Zahlen, welche direct, und welche bei gekreuzten Prismen erhalten wurden.

Bonn, im November 1881.

## II. *Theorie der elliptischen Doppelbrechung; von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. d. Münchner Acad. vom 5. Nov. 1881.)

In einer vorausgegangenen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass sich die Drehung der Polarisationssebene in isotropen Mitteln aus den einfachen Vorstellungen, welche meiner Lichttheorie zu Grunde liegen, in befriedigender Weise erklärt. Die nämlichen Principien, auf die Fortpflanzung des Lichtes in krystallisirten Körpern angewandt, führen auch zur Erklärung der elliptischen Doppelbrechung. Man braucht den Gleichungen, welche die Mitbewegung der Körpertheilchen in Krystallen bestimmen<sup>2)</sup>, nur diejenigen Glieder hinzuzufügen, welche der vorigen Mittheilung zufolge die Einwirkung des schraubenartigen Baues der Molecüle ausdrücken, während die Bewegungsgleichungen des Aethers ungeändert die nämlichen bleiben wie in isotropen Körpern.

Bildet die Normale der fortgepflanzten ebenen Welle, zugleich die  $z$ -Axe unseres rechtwinkligen Coordinatensystems, mit der Richtung der Schraubenaxen der Molecüle einen Winkel, dessen Cosinus  $w_3$  ist, so sind:

$$-2\delta w_3^2 m \frac{d(y' - y)}{dt} \text{ und } +2\delta w_3^2 m \frac{d(x' - x)}{dt}$$

die Zusatzglieder, welche zu den resp. nach der  $x$ - und  $y$ -Axe gerichteten Kraftcomponenten hinzugefügt werden müssen. Die Schraubenaxe jedes Molecüls nehmen wir als zusammen-

1) Lommel, Münchn. Ber. 11. p. 454. 1881. Wied. Ann. 14. p. 523. 1881.

2) Lommel, Wied. Ann. 4. p. 58. 1878.

fallend an mit einer seiner drei auf einander senkrechten Elasticitätsachsen. In Bezug auf diese gegebenen Richtungen wird die Lage des Coordinatensystems, dessen  $xy$ -Ebene die fortgepflanzte Welle ist, bestimmt durch die Cosinus:

$$u_1, v_1, w_1; \quad u_2, v_2, w_2; \quad u_3, v_3, w_3$$

der Winkel, welche resp. die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Axe mit jenen drei Richtungen einschliessen.

Die Bewegungsgleichungen der Körpertheilchen lauten alsdann:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} m \frac{d^2(x'-x)}{dt^2} + 2km \frac{d(x'-x)}{dt} + 2\delta w_3^2 m \frac{d(y'-y)}{dt} \\ + mN_1(x'-x) + mT_3(y'-y) + mT_2(z'-z) \\ + 2mv \left( \frac{d\xi'}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right) = 0, \\ m \frac{d^2(y'-y)}{dt^2} - 2\delta w_3^2 m \frac{d(x'-x)}{dt} + 2km \frac{d(y'-y)}{dt} \\ + mT_3(x'-x) + mN_2(y'-y) + mT_1(z'-z) \\ + 2mv \left( \frac{d\eta'}{dt} - \frac{dy'}{dt} \right) = 0, \end{aligned} \right.$$

diejenigen des Aethers aber wie immer:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \mu \frac{d^2(x-\xi')}{dt^2} &= \omega^2 \left( \frac{d^2(x-\xi')}{dx^2} + \frac{d^2(x-\xi')}{dy^2} + \frac{d^2(x-\xi')}{dz^2} \right) \\ &\quad + 2mv \left( \frac{d\xi'}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right), \\ \mu \frac{d^2(y-\eta')}{dt^2} &= \omega^2 \left( \frac{d^2(y-\eta')}{dx^2} + \frac{d^2(y-\eta')}{dy^2} + \frac{d^2(y-\eta')}{dz^2} \right) \\ &\quad + 2mv \left( \frac{d\eta'}{dt} - \frac{dy'}{dt} \right). \end{aligned} \right.$$

Darin bedeuten  $x, y, z$  die rechtwinkligen Coordinaten der gemeinschaftlichen Gleichgewichtslage der in demselben Volumenelement enthaltenen Körpermasse  $m$  und Aethermasse  $\mu$ , und  $x', y', z'; \xi', \eta', \zeta'$  ihre resp. Coordinaten zur Zeit  $t$ . Ferner ist:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} N_1 &= p_1^2 u_1^2 + p_2^2 v_1^2 + p_3^2 w_1^2 \\ N_2 &= p_1^2 u_2^2 + p_2^2 v_2^2 + p_3^2 w_2^2 \\ N_3 &= p_1^2 u_3^2 + p_2^2 v_3^2 + p_3^2 w_3^2 \end{aligned} \right.$$

$$(4) \quad \begin{cases} T_1 = p_1^2 u_2 u_3 + p_2^2 v_2 v_3 + p_3^2 w_2 w_3 \\ T_2 = p_1^2 u_1 u_3 + p_2^2 v_1 v_3 + p_3^2 w_1 w_3 \\ T_3 = p_1^2 u_1 u_2 + p_2^2 v_1 v_2 + p_3^2 w_1 w_2, \end{cases}$$

wo  $p_1, p_2, p_3$  die mit  $2\pi$  multiplicirten Schwingungszahlen der Eigenschwingungen darstellen, deren das Molecül parallel zu seinen drei Elasticitätsaxen fähig ist.

Man genügt den obigen Differentialgleichungen durch das Werthsystem:

$$(5) \quad \begin{cases} x - \xi = Al, y - \eta = Bl, z - \zeta = 0, \\ x' - x = Ll, y' - y = Ml, z' - z = 0, \\ l = e^{-\left(K + \frac{q}{c}i\right)z + qit}, \end{cases}$$

worin  $q$  die mit  $2\pi$  multiplicirte Schwingungszahl der fortgepflanzten Welle ausdrückt, während die Constanten  $A, B, L, M$ , ferner die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  und das Absorptionsvermögen  $K$  noch zu bestimmen sind.

Setzt man die Werthe (5) in die Gleichungen (2), so werden sie:

$$\mu q^2 + \omega^2 \left(K + \frac{q}{c}i\right)^2 - 2mvqi \left(1 + \frac{L}{A}\right) = 0,$$

$$\mu q^2 + \omega^2 \left(K + \frac{q}{c}i\right)^2 - 2mvqi \left(1 + \frac{M}{B}\right) = 0,$$

und zeigen zunächst, dass:

$$(6) \quad \frac{L}{A} = \frac{M}{B} = \varrho$$

sein muss, während zur Bestimmung von  $K$  und  $c$  die einzige complexe Gleichung:

$$(7) \quad \mu q^2 + \omega^2 \left(K + \frac{q}{c}i\right)^2 - 2mvqi(1 + \varrho) = 0$$

zurückbleibt.

Die Gleichungen (1) dagegen nehmen nach Substitution der Werthe (5) die folgende Gestalt an:

$$(N_1 - q^2 + 2(k - \nu)qi)L + (T_3 + 2\delta w_3^2 qi)M - 2\nu qiA = 0,$$

$$(N_2 - q^2 + 2(k - \nu)qi)M + (T_3 - 2\delta w_3^2 qi)L - 2\nu qiB = 0,$$

oder, wenn man gemäss (6)  $L = A\varrho$ ,  $M = B\varrho$  einführt und:

$$(8) \quad 2qi\left(\frac{\nu}{\varrho} + \nu - k\right) = s \quad \text{setzt:}$$

$$(9) \quad \begin{cases} N_1 - q^2 - s + (T_3 + 2\delta w_3^2 q i) \frac{B}{A} = 0, \\ N_2 - q^2 - s + (T_3 - 2\delta w_3^2 q i) \frac{A}{B} = 0. \end{cases}$$

Werden diese beiden Gleichungen, nachdem:

$$(10) \quad \frac{B}{A} = \beta$$

gesetzt worden, von einander abgezogen, so ergibt sich zur Bestimmung von  $\beta$  die Gleichung:

$$(11) \quad (T_3 + 2\delta w_3^2 q i) \beta^2 - (N_2 - N_1) \beta - (T_3 - 2\delta w_3^2 q i) = 0,$$

aus welcher zwei Werthe von  $\beta$ , nämlich:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta &= \frac{T_3 - 2\delta w_3^2 q i}{T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2} \times \\ &\quad \left( \frac{1}{2}(N_2 - N_1) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2} \right) \end{aligned} \right.$$

hervorgehen, zu welchen vermöge (9) die folgenden zwei Werthe von  $s$  sich zuordnen:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} s &= \frac{1}{2}(N_1 - q^2 + N_2 - q^2), \\ &\pm \sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2}. \end{aligned} \right.$$

Da nach (8):  $\rho = \frac{s i + 4\nu(k-\nu)q^2}{s^2 + 4(k-\nu)^2 q^2}$

ist, so zerfällt die Gleichung (7) in folgende zwei:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{c^2} - \frac{K^2}{q^2} &= \frac{\mu}{\omega^2} \left( 1 + \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{s}{s^2 + 4(k-\nu)^2 q^2} \right), \\ 2 \cdot \frac{K}{q} \cdot \frac{1}{c} &= \frac{\mu}{\omega^2} \cdot \frac{2m\nu}{\mu q} \cdot \frac{s^2 + 4k(k-\nu)q^2}{s^2 + 4(k-\nu)^2 q^2}, \end{aligned} \right.$$

aus welchen sich, wenn man zur Abkürzung:

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} 1 + \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{s}{s^2 + 4(k-\nu)^2 q^2} &= P \\ \frac{2m\nu}{\mu q} \cdot \frac{s^2 + 4k(k-\nu)q^2}{s^2 + 4(k-\nu)^2 q^2} &= Q \end{aligned} \right.$$

setzt und  $\omega/\sqrt{u}$ , d. i. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im freien Aether, gleich 1 annimmt,  $c$  und  $K$  wie folgt ergeben:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{c^2} &= \frac{1}{2}(\sqrt{P^2 + Q^2} + P), \\ \frac{K^2}{q^2} &= \frac{1}{2}(\sqrt{P^2 + Q^2} - P). \end{aligned} \right.$$

Jedem der beiden Werthe von  $s$  oder  $\beta$ , welche wir fortan mit  $s_1$ ,  $s_2$  und  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  bezeichnen wollen, entspricht hiernach ein zugehöriger Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ( $c_1$  und  $c_2$ ) und des Absorptionsvermögens ( $K_1$  und  $K_2$ ).

Es ist aber:

$$\beta_1 = \frac{T_3 - 2\delta w_3^2 q i}{T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2} \left( \sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2} + \frac{1}{2}(N_2 - N_1) \right),$$

oder, wenn man:

$$(17) \quad \cos \psi = \frac{T_3}{\sqrt{T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2}}, \quad \sin \psi = \frac{2\delta w_3^2 q}{\sqrt{T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2}}, \quad \text{und:}$$

$$(18) \quad \alpha = \frac{\sqrt{T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2}}{\sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2} + \frac{1}{2}(N_2 - N_1)} \quad \text{setzt,}$$

$$(19) \quad \beta_1 = \frac{1}{\alpha} \cdot e^{-\psi i} \quad \text{und} \quad \beta_2 = -\alpha \cdot e^{-\psi i}.$$

Da sonach  $A = B/\beta_1 = \alpha e^{\psi i} B$  ist, so erhält man, indem man der Einfachheit wegen  $\xi$  statt  $x - \xi'$  und  $\eta$  statt  $y - \eta'$  schreibt, zur Geschwindigkeit  $c_1$  gehörig die beiden Schwingungscomponenten:

$$\xi_1 = \alpha B e^{-\left(K_1 + \frac{q}{c_1} i\right)z + qit + \psi i}, \quad \eta_1 = B e^{-\left(K_1 + \frac{q}{c_1} i\right)z + qit};$$

und ebenso, da  $B = \beta_2 A = -\alpha e^{-\psi i} A$  ist, die mit der Geschwindigkeit  $c_2$  sich fortplanzenden Schwingungen:

$$\xi_2 = A e^{-\left(K_2 + \frac{q}{c_2} i\right)z + qit}, \quad \eta_2 = -\alpha A e^{-\left(K_2 + \frac{q}{c_2} i\right)z + qit - \psi i},$$

oder, wenn man bloß die reellen Antheile dieser Ausdrücke beibehält:

$$(20) \quad \begin{cases} \xi_1 = \alpha B e^{-K_1 z} \cos\left(qt - \frac{q}{c_1} z + \psi\right), \\ \eta_1 = B e^{-K_1 z} \cos\left(qt - \frac{q}{c_1} z\right), \end{cases}$$

$$(21) \quad \begin{cases} \xi_2 = A e^{-K_2 z} \cos\left(qt - \frac{q}{c_2} z\right), \\ \eta_2 = -\alpha A e^{-K_2 z} \cos\left(qt - \frac{q}{c_2} z - \psi\right). \end{cases}$$



Indem man zur Abkürzung  $Be^{-K_1 z} = a_1$ ,  $Ae^{-K_2 z} = a_2$  setzt, erkennt man leicht, dass  $\xi_1$ ,  $\eta_1$  einerseits und  $\xi_2$ ,  $\eta_2$  andererseits resp. die Coordinaten der beiden Ellipsen:

$$(22) \quad \frac{\xi_1^2}{\alpha^2 a_1^2} + \frac{\eta_1^2}{a_1^2} - \frac{2\xi_1 \eta_1 \cos \psi}{\alpha a_1^2} = \sin^2 \psi \quad \text{und:}$$

$$(23) \quad \frac{\xi_2^2}{a_2^2} + \frac{\eta_2^2}{\alpha^2 a_2^2} + \frac{2\xi_2 \eta_2 \cos \psi}{\alpha a_2^2} = \sin^2 \psi$$

sind, und es ergibt sich somit, dass nach der gegebenen Richtung in dem Krystall zwei entgegengesetzt elliptisch polarisirte Wellen, deren Bahnellipsen einander ähnlich, aber um einen rechten Winkel gegen einander gedreht sind, mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortschreiten.

Betrachten wir nun die Bahnellipsen etwas genauer, indem wir z. B. die Gleichung der ersteren (22), welche der grösseren Geschwindigkeit  $c_1$  entspricht, zu ihren Axen transformiren, so bestimmt sich der Winkel  $\varphi$ , welchen die Axenrichtung mit der  $x$ -Axe einschliesst, aus der Gleichung:

$$(24) \quad \operatorname{tg} 2\varphi = -\frac{2\alpha \cos \psi}{1 - \alpha^2},$$

welche, wenn statt  $\alpha$  und  $\cos \psi$  die obigen Werthe eingesetzt werden, in:

$$(24_a) \quad \operatorname{tg} 2\varphi = -\frac{2T_3}{N_3 - N_1}$$

sich umgestaltet.

Nun haben wir früher<sup>1)</sup> gezeigt, dass die Schwingungsrichtungen und die Geschwindigkeiten der beiden geradlinig polarisirten Wellen, welche sich in dem Krystall bei gewöhnlicher Doppelbrechung fortpflanzen, durch die Axen der Ellipse:

$$(N_1 - q^2)x^2 + (N_2 - q^2)y^2 + 2T_3xy = 1$$

bestimmt werden, welche ein senkrecht zur Wellennormale geführter Diametralschnitt des „Absorptionsellipsoides“ ist, dessen Gleichung, auf das Coordinatensystem der Hauptelasticitätsaxen bezogen:

$$(p_1^2 - q^2)x_1^2 + (p_2^2 - q^2)y_1^2 + (p_3^2 - q^2)z_1^2 = 1$$

1) Lommel, Wied. Ann. 4. p. 60. 1878.

lautet. Transformirt man auch diese Ellipse zu ihren Axen, so ergibt sich der Winkel  $\varphi'$ , den die Axenrichtung mit der Richtung der  $x$  bildet, aus der Gleichung:

$$\operatorname{tg} 2\varphi' = -\frac{2T_3}{N_2 - N_1},$$

also genau wie oben (24<sub>a</sub>). Die Axenrichtungen der Bahnellipse (22) fallen sonach mit denjenigen der letzteren Ellipse zusammen, und man überzeugt sich leicht, dass die grosse Axe der ersteren mit derjenigen Axe der letzteren coincidirt, zu welcher die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c_1$  gehört. Es ergibt sich also, dass die grossen Axen der beiden Bahnellipsen dieselbe Lage haben, wie die geradlinigen Schwingungen, welche sich mit den entsprechenden Geschwindigkeiten in dem Krystall fortpflanzen würden, wenn seine Molecüle symmetrisch gebaut wären.

Vermöge derselben Transformationsrechnung findet man sofort auch das Axenverhältniss  $\gamma$  der beiden Bahnellipsen, nämlich:

$$(25) \quad \gamma = \frac{2\alpha \sin \psi}{1 + \alpha^2 + \sqrt{(1 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2 \cos^2 \psi}},$$

oder auch, wenn man statt  $\alpha$  und  $\psi$  ihre obigen Werthe einführt:

$$(25_a) \quad \gamma = \frac{2\delta w_3^2 q}{\sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2} + 4\delta^2 w_3^4 q^2 + \sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2}}.$$

Dieses Verhältniss wird  $= 0$ , wenn  $w_3 = 0$  ist, d. h. nach allen Richtungen senkrecht zur Schraubenaxe pflanzen sich geradlinig polarisirte Strahlen fort, und zwar, wie schon aus den Grundgleichungen (1) hervorgeht, nach den Gesetzen der gewöhnlichen Doppelbrechung.

Das Verhältniss  $\gamma$  wird dagegen  $= 1$ , wenn  $T_3 = 0$  und  $N_2 = N_1$  wird, d. h. wenn der obige Diametralschnitt des Absorptionsellipsoids mit der Wellenebene ein Kreis ist, oder wenn die Wellennormale mit einer der beiden optischen Axen zusammenfällt. Die optischen Axen sind also jetzt dadurch ausgezeichnet, dass sich in ihrer Richtung zwei entgegengesetzt kreisförmig polarisirte Wellen mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen. Ihre Lage ist, wie man sieht, von der Grösse  $\delta$  unabhängig und demnach

genau dieselbe, welche sie unter den nämlichen Elasticitätsverhältnissen in einem Krystall ohne Rotationsvermögen besitzen würden. Diese Circularpolarisation kann indessen nur dann eintreten, wenn die Schraubenaxe in die Richtung der grössten oder der kleinsten molecularen Elasticität fällt; wenn dagegen die Schraubenaxe mit der Richtung mittlerer Elasticität zusammenfällt, und demnach senkrecht steht zur Ebene der optischen Axen, so findet in dieser, wegen  $w_3 = 0$ , Doppelbrechung nach den gewöhnlichen Gesetzen statt.

Der Phasenunterschied  $D$  der beiden elliptischen Wellen ist:

$$D = qz \left( \frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} \right) = qz \cdot \frac{\frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2}}{\frac{1}{c_2} + \frac{1}{c_1}}.$$

Bei farblos durchsichtigen Krystallen, für welche das Absorptionsvermögen  $K$  sehr klein und demnach (zufolge der zweiten Gleichung 16) auch  $Q$  sehr klein ist, kann man genähert:

$$\frac{1}{c^2} = P,$$

nehmen. Vernachlässigt man in dem Nenner des Ausdrucks  $P$  (erste der Gleichungen 15) auch noch die kleine Grösse  $4(k - \nu)^2 q^2$  gegenüber  $s^2$ , so erhält man:

$$\frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2} = P_2 - P_1 = \frac{4m\nu^2}{\mu} \left( \frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1} \right) = \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{s_1 - s_2}{s_1 s_2},$$

also mit Rücksicht auf Gleichung (13):

$$(26) \quad D = qz \cdot \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{2}{s_1 s_2} \left( \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) \sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2 + 4\delta^2 w_3^4 q^2}.$$

Statt wie bisher die Richtung der Wellennormale durch die Cosinus  $u_3, v_3, w_3$  der drei Winkel, welche sie mit den drei Hauptelasticitätsaxen einschliesst, anzugeben, führen wir jetzt die Winkel  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  ein, welche sie mit den beiden optischen Axen, d. i. mit den Normalen der Kreisschnitte des Ellipsoids:

$$(p_1^2 - q^2)x_1^2 + (p_2^2 - q^2)y_1^2 + (p_3^2 - q^2)z_1^2 = 1$$

bildet. Die reciproken Quadrate  $s'_1$  und  $s'_2$  der Halbaxen

des der Wellenebene parallelen Diametralschnitts sind alsdann bekanntlich durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} s'_1 &= \frac{1}{2}(p_1^2 + p_3^2 - 2q^2) + \frac{1}{2}(p_1^2 - p_3^2) \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2) \\ s'_2 &= \frac{1}{2}(p_1^2 + p_3^2 - 2q^2) + \frac{1}{2}(p_1^2 - p_3^2) \cos(\vartheta_1 + \vartheta_2) \end{aligned}$$

ausgedrückt, aus welchen:

$$s'_1 - s'_2 = (p_1^2 - p_3^2) \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2$$

folgt. Andererseits ergibt sich aus der Gleichung dieses Diametralschnitts:

$$(N_1 - q^2)x^2 + (N_2 - q^2)y^2 + 2T_3xy = 1$$

die nämliche Differenz in folgender Gestalt:

$$s'_1 - s'_2 = 2\sqrt{\frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2},$$

sodass man hat:

$$(27) \quad \frac{1}{4}(N_2 - N_1)^2 + T_3^2 = \left(\frac{1}{2}(p_1^2 - p_3^2) \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2\right)^2.$$

Bezeichnen wir ferner mit  $\Theta$  den Winkel, den jede der optischen Axen mit der  $z_1$ -Axe (d. i. mit der zur Schraubenaxe parallelen Hauptelasticitätsrichtung) bildet, so ist:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_1 &= u_3 \sin \Theta + w_3 \cos \Theta, \\ \cos \vartheta_2 &= -u_3 \sin \Theta + w_3 \cos \Theta, \end{aligned}$$

folglich:

$$w_3 = \frac{\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2}{2 \cos \Theta},$$

oder, da:

$$\cos \Theta = \sqrt{\frac{p_2^2 - p_3^2}{p_1^2 - p_3^2}} \quad \text{ist:}$$

$$(28) \quad w_3^2 = \frac{1}{4} \cdot \frac{p_1^2 - p_3^2}{p_2^2 - p_3^2} (\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2)^2.$$

Mit Rücksicht auf die Gleichungen (27) und (28) gestaltet sich nun der Ausdruck für den Phasenunterschied wie folgt:

$$(26_a) \quad \left\{ \begin{aligned} D &= qz \cdot \frac{4\pi v^2}{\mu} \cdot \frac{p_1^2 - p_3^2}{p_2^2 - p_3^2} \cdot \frac{(\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2)^2}{s_1 s_2 \left(\frac{1}{c_2} + \frac{1}{c_3}\right)^2} \times \\ &\quad \sqrt{\left((p_2^2 - p_3^2) \cdot \frac{\sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2}{(\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2)^2}\right)^2 + \delta q^2}. \end{aligned} \right.$$

Hierin sind die Grössen  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  nach Maassgabe der Gleichungen (13), (15) und (16) ebenfalls noch von der Richtung der Wellennormale (oder von  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$ ) abhängig. Man wird jedoch, ohne einen merklichen Fehler zu begehen,

statt ihrer auch die Werthe  $s'_1$ ,  $s'_2$ ,  $c'_1$  und  $c'_2$  setzen dürfen, welche für den nämlichen Krystall bei normaler Doppelbrechung ( $\delta = 0$ ) gelten würden, ja man wird, falls  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  hinreichend klein sind, den Nenner:

$$s_1 s_2 \left( \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right)$$

als constant ansehen dürfen, indem man ihm denjenigen Werth beilegt, welchen er für die  $z_1$ -Axe annimmt.

Werden jetzt auch noch in den Ausdruck für das Axenverhältniss (25<sub>a</sub>) die Winkel  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  eingeführt, so stellt sich derselbe noch in folgender Form dar:

$$(25_b) \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma &= \delta q : \left( (p_2^2 - p_3^2) \frac{\sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2}{(\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2)^2} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\left( (p_2^2 - p_3^2) \frac{\sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2}{(\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2)^2} \right)^2 + \delta^2 q^2} \right). \end{aligned} \right.$$

Die bisherigen Entwicklungen gelten ganz allgemein für zweiaxige Krystalle. Man erhält aus ihnen die für einaxige Krystalle gültigen Formeln, wenn man  $p_2 = p_1$  und sonach  $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$  setzt, wo nun  $\vartheta = \arccos w_3$  den Winkel bedeutet, welchen die Wellennormale mit der optischen Axe, die zugleich die Axe des schraubenartigen Baues ist, einschliesst. Der Phasenunterschied wird alsdann:

$$(29) \quad D = qz \cdot \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{\cos^2 \vartheta}{s_1 s_2 \left( \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right)} \sqrt{((p_1^2 - p_3^2) \epsilon g^2 \vartheta)^2 + 4^2 \delta^2 q^2}.$$

Nun ist aber, wenn wir die bereits oben angewendete Annäherung zulassen:

$$\frac{1}{c_1^2} - 1 = \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{1}{s_1}, \quad \frac{1}{c_2^2} - 1 = \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{1}{s_2},$$

$$\text{folglich:} \quad \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{1}{s_1 s_2} = \frac{\mu}{4m\nu^2} \cdot \left( \frac{1}{c_1^2} - 1 \right) \left( \frac{1}{c_2^2} - 1 \right).$$

Mit demselben Grade der Annäherung hat man ferner<sup>1)</sup>:

$$p_1^2 - q^2 = \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{1}{n^2 - 1}, \quad p_3^2 - q^2 = \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{1}{n'^2 - 1},$$

$$\text{also:} \quad p_1^2 - p_3^2 = \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{n'^2 - n^2}{(n^2 - 1)(n'^2 - 1)},$$

1) Lommel, Wied. Ann. 4. p. 65. 1878.

wo  $n'$  den Hauptbrechungscoefficienten der aussergewöhnlichen,  $n$  denjenigen der gewöhnlichen Strahlen bezeichnet. Nach Einsetzung dieser Werthe ergibt sich:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} D &= qz \cdot \frac{\left(\frac{1}{c_1^2} - 1\right) \left(\frac{1}{c_2^2} - 1\right)}{\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}} \times \\ &\quad \sqrt{\left(\frac{n'^2 - n^2}{(n^2 - 1)(n'^2 - 1)} \sin^2 \vartheta\right)^2 + \left(\frac{\mu \delta}{m v^2} q \cos^2 \vartheta\right)^2}. \end{aligned} \right.$$

Wenn der Winkel  $\vartheta$  klein ist, sind die Geschwindigkeiten  $c_1$  und  $c_2$  nur wenig von einander und von derjenigen Geschwindigkeit verschieden, welche bei Abwesenheit des Rotationsvermögens längs der Krystallaxe stattfinden würde. Man kann daher genähert:

$$\frac{1}{c_1} = \frac{1}{c_2} = n$$

annehmen. Ersetzt man ferner  $q$  durch seinen Werth  $2\pi/\lambda$ , und dividirt beiderseits durch  $2\pi z$ , sodass die Formel nun den Gangunterschied:

$$d = \frac{D}{2\pi z}$$

für die Einheit der im Krystall durchlaufenen Strecke nach Wellenlängen gemessen angibt, so hat man:

$$(31) \quad d = \sqrt{\left(\frac{n^2 - 1}{n'^2 - 1} \cdot \frac{n'^2 - n^2}{2n\lambda} \sin^2 \vartheta\right)^2 + \left(\frac{\pi \mu \delta}{m v^2} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda^2} \cos^2 \vartheta\right)^2}.$$

Hieraus ergibt sich der Gangunterschied  $d_0$  in der Richtung der Axe (für  $\vartheta=0$ ):

$$d_0 = \frac{\pi \mu \delta}{m v^2} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda^2},$$

oder, wenn zur Abkürzung:

$$a = \frac{\pi \mu \delta}{m v^2}$$

gesetzt wird:

$$(32) \quad d_0 = a \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda^2}.$$

Setzen wir noch der Kürze wegen:

$$(33) \quad b = \frac{n^2 - 1}{n'^2 - 1} \cdot \frac{n'^2 - n^2}{2n\lambda^2},$$

so erhalten wir für den Gangunterschied:

$$(34) \quad d = \sqrt{(b \sin^2 \vartheta)^2 + (d_0 \cos^2 \vartheta)^2},$$

und für das Axenverhältniss:

$$(35) \quad \gamma = \frac{d_0 \cos^2 \vartheta}{b \sin^2 \vartheta + \sqrt{(b \sin^2 \vartheta)^2 + (d_0 \cos^2 \vartheta)^2}}.$$

Diese beiden Gleichungen haben genau dieselbe Form wie diejenigen von Cauchy, mit welchen Jamin<sup>1)</sup> seine am Bergkrystall durchgeführten zahlreichen Messungen der Grössen  $d$  und  $\gamma$  verglichen hat, nur dass nach Cauchy:

$$b = \frac{n}{n'} \cdot \frac{n' - n}{\lambda}$$

sein soll.

Jamin gibt die Wellenlänge des weissen Lichts, auf welches sich seine Beobachtungen beziehen, zu  $\lambda = 0,000561$  mm an. Nehmen wir für  $n'$  und  $n$  aus den Beobachtungen von Mascart die Werthe für die Fraunhofer'sche Linie  $D$ , deren Wellenlänge der obigen am nächsten kommt, nämlich  $n' = 1,55338$  und  $n = 1,54423$ , so ergibt sich nach Formel (33):

$$b = 16,030,$$

während  $d_0$  nach Jamin's Messung den Werth 0,1200 hat. Indem Jamin den von Malus gegebenen Werth von  $n$  (1,5484) benutzt und  $n' - n$  durch directe Messung zu 0,00905 bestimmt, findet er nach Cauchy's Formel:

$$b = 16,034.$$

Der Umstand, dass der Werth von  $b$ , welchen Jamin seiner Rechnung zu Grunde gelegt hat, so genau mit dem aus unserer Formel (33) sich ergebenden übereinstimmt, hat zur Folge, dass diese Rechnung unmittelbar als Bestätigung unserer Theorie anzusehen ist und daher nicht wiederholt zu werden braucht.

Zu einer weiteren Bestätigung unserer Theorie gibt die Formel (32) Anlass. Dem Gangunterschiede  $d_0$  ist nämlich die Drehung  $A$  der Polarisationssebene proportional, welche eine senkrecht zur Axe geschnittene Bergkrystallplatte hervorbringt, oder es ist:

$$(36) \quad A = C \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda}.$$

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 30. p. 55. 1850.



Die folgende Tabelle, in welcher die von Stefan beobachteten Werthe der Drehungen für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien mit den aus Formel (36) unter Zugrundelegung der von Mascart gemessenen Brechungscoefficienten und der von Ketteler angewendeten Wellenlängen berechneten zusammengestellt sind, zeigt, dass die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung eine sehr befriedigende ist.

Tabelle.

Drehung der Polarisationsenebene im Quarz.

 $\log C = 0,783\ 153\ 4.$ 

Fraunhofer'sche Linien	$\lambda$	$n$	$A$		Differenz
			beobachtet	berechnet	
<i>B</i>	0,68661	1,54099	15,55	15,79	-0,24
<i>C</i>	0,65602	1,54188	17,22	17,35	-0,13
<i>D</i>	0,58878	1,54423	21,67	21,74	-0,07
<i>E</i>	0,52680	1,54718	27,46	27,46	0,00
<i>F</i>	0,48597	1,54966	32,69	32,57	+0,12
<i>G</i>	0,43077	1,55492	42,37	42,28	+0,09
<i>H</i>	0,39674	1,55816	50,98	50,46	+0,52

Die Formel (36) stellt übrigens nicht bloß für den Quarz, sondern für alle activen Körper den Zusammenhang dar zwischen der Drehung der Polarisationsenebene, der Wellenlänge und dem Brechungscoefficienten; sie ist nichts anderes als das vervollständigte Biot'sche Gesetz. Man darf jedoch bei ihrer Anwendung nicht vergessen, dass sie aus den obigen genauen Formeln vermöge einer Reihe von Approximationen hervorgegangen ist, welche nicht für alle Körper in gleichem Grade zulässig sind, und darf daher auch nicht erwarten, dass sie sich in allen Fällen den Beobachtungen ebenso genau anschliesse wie in obigem Beispiel.

### III. Ueber Spannungsdifferenzen zwischen einem Metall und Flüssigkeiten verschiedener Concentration; von Dr. Erasmus Kittler.

In einer früheren Arbeit „Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten“<sup>1)</sup> habe ich auf indirectem Wege die Gültigkeit des Volta'schen Spannungsgesetzes für eine Reihe von Flüssigkeiten nachgewiesen.

Es hatte sich gezeigt, dass dasselbe aufrecht erhalten bleibt, wenn irgend drei wässerige Lösungen  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  der Chloride: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium und Chlornickel unter sich, oder je zwei derselben mit destillirtem Wasser oder einer Kupfersulfatlösung in Berührung treten.

Nachstehende Untersuchung hat den Zweck, eine Reihe weiterer Chloride, nämlich:

Chlorlithium, Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlormangan in das Bereich der Betrachtung zu ziehen.

Es sei mir gestattet, hier nochmals kurz auf die Art der Beweisführung zurück zu kommen. Will man prüfen, ob drei Flüssigkeiten  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  sich in eine Spannungsreihe ordnen oder nicht, so bestimmt man nacheinander die electromotorischen Kräfte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  der Combinationen:

$$M | F_1 + F_1 | F_3 + F_3 | M = a,$$

$$M | F_2 + F_2 | F_3 + F_3 | M = b,$$

$$M | F_3 + F_3 | F_2 + F_2 | M = c.$$

Ergibt die Beobachtung eine Uebereinstimmung der Differenz  $a - b$  mit der Grösse  $c$ , so findet die Beziehung statt:

$$F_1 | F_3 + F_3 | F_2 = F_1 | F_2;$$

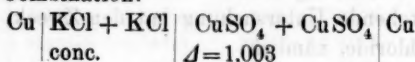
ist dagegen  $c$  von  $a - b$  verschieden, so befolgen die drei Flüssigkeiten das Spannungsgesetz nicht.

Die Ermittlung der electromotorischen Kräfte von Elementen aus einem Metall und zwei Flüssig-

<sup>1)</sup> Kittler, Münchn. Sitzungsber. p. 113 ff. 1881. Wied. Ann. 12. p. 572. 1881.

keiten ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft; handelt es sich ja darum, verschiedene Stücke des dazu verwandten Metalls in vollständiger Gleichmässigkeit herzustellen.

Ueber die Art, wie es mir gelungen ist, diese Schwierigkeit zu überwinden, habe ich in der Einleitung zu der oben citirten Abhandlung schon berichtet; ich verweise auf dieselbe auch betreffs der Anordnung und Ausführung der electrometrischen Messungen selbst. Die dort erwähnte Zamboni'sche Säule, die sich so lange Zeit als sehr constant erwiesen hatte, war unbrauchbar geworden, und ich musste zu einem Theile meiner Untersuchungen eine neue verwenden, die unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit ziemlich bedeutend variierte. Doch hatte ich die Genugthuung, auch damit sehr übereinstimmende Resultate zu erzielen, wie nachfolgende Tabelle über die electromotorische Kraft der Combination:



bezeugen dürfte.

Zeit der Beobachtung	Scalenansschlag für obige Combination in Doppelmillimetern	Scalenansschlag für 1 Daniell. 2 m Abstand	Electromotorische Kraft der obigen Combination für $D=1$	Bemerkungen
26. Jan. 1881	32,8	104,7	0,316	
7. Febr. "	25,6	81,1	0,316	
	25,7	81,1	0,317	
19. Febr. "	27,6	87,0	0,317	
	27,6	87,0	0,317	
12. März "	26,6	85,0	0,314	
20. Mai "	23,3	74,2	0,314	Vom 20. Mai ab diente zur Ladung der Electrometersadel wieder die bei der früheren Arbeit verwendete Zamboni'sche Säule.
	23,4	74,2	0,315	
	23,1	74,0	0,312	
	23,2	74,0	0,314	
2. Juni "	23,7	74,7	0,317	
	23,7	74,7	0,317	
18. Juni "	23,2	74,2	0,313	
	23,2	74,2	0,313	
Mittel 0,315 D.				

Die einzelnen Messungen stimmen unter sich noch bedeutend besser als die früher gegebenen Zahlen, was haupt-

sächlich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass zur Ermittlung einer und derselben Grösse meist sehr viele Beobachtungen dienen mussten.

Zur Verbindung der getrennt stehenden Flüssigkeiten benutzte ich theilweise noch Heber, die an den Endflächen mit Pergamentpapier verschlossen waren. Um der mühseligen und zeitraubenden Arbeit des Unterbindens überhoben zu sein, liess ich mir Heber anfertigen, die an den Enden mit Capillarröhren versehen waren, sodass die Lösungen unmittelbar in Berührung treten konnten. Wiederholt angestellte Versuche liessen einen merkbaren Einfluss der früher benutzten Membran nicht erkennen.

Beobachtungen mit destillirtem Wasser wurden so viel als möglich vermieden; an dessen Stelle trat eine verdünnte Kupfervitriollösung vom spec. Gewicht 1,003 bis 1,004, die einerseits nicht mehr die Unbeständigkeit des dazu verwandten Wassers erkennen, andererseits aber auch nicht ein Auskrystallisiren des Salzes befürchten liess. Die specifischen Gewichte der Lösungen wurden mit einer neuen sehr empfindlichen Mohr'schen Wage bestimmt. Eine Controlmessung ergab für verdünnte Schwefelsäure:

- a) mit dem Pyknometer . . 1,0899 bei 15,6°,  
 b) mit der Mohr'schen Wage 1,0895 „ 15,8°,  
 d. h. eine Abweichung erst in der vierten Decimale.

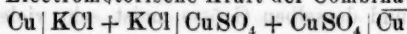
### Kaliumchlorid: KCl.

#### A) Specifische Gewichte der Lösungen.

Gewichtstheile KCl + 100 Gewichtstheile H <sub>2</sub> O	Gewichtsth. KCl in 100 Gewichtsth. der Lösung	Specifisches Gewicht			
		Eigene Beobachtung		Berechnet durch lineare Interpol. aus den Tabellen Gerlach's <sup>1)</sup>	
conc. bei 17,5°	—	1,1720	17,5°	1,1723	15°
bei 18	—	1,1728	19,2	—	—
	—	1,1730	18,0	—	—
25	20,0	1,135	16,7	1,1361	15
20	16,666	1,111	16,7	1,1123	15
20	16,666	1,111	17,0	—	—
12	10,714	1,070	17,0	1,0707	15
5	4,762	1,0305	17,0	1,0310	15
2	1,961	1,0124	17,8	1,0128	15
0,5	0,498	1,0030	18,0	—	—

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. p. 281. 1869.

## B) Electromotorische Kraft der Combination



für verschiedenprocentige Lösungen von Chlor-  
kalium bei gleichbleibender Kupfersulfatlösung.

$\text{CuSO}_4$ :  $\Delta = 1,0030$  bei  $18,5^\circ$ .

$\Delta = 1,0038$  bei  $17,5^\circ$ . [ $0,6 \text{ G. T. CuSO}_4 + 100 \text{ G. T. H}_2\text{O}$ ].

Als Einheit gilt die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements: amalgamirtes, chemisch reines Stangen-zink in verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht  $1,073$  bei  $16,3^\circ$ , chemisch reines Kupfer (in Drahtform) in concentrirter Kupfer-  
vitriollösung. Das Kupfer ist dabei zur Erde abgeleitet ( $\overline{\text{Cu}}$ ); die Richtung, in der bei dieser Anordnung die Nadel abgelenkt wird, ist für sämtliche Messungen als positiv bezeichnet.

## I. KCl, concentrirte Lösung.

0,316	0,311	0,317	0,317	0,317	0,314	0,314	0,315	0,312	0,314
		0,317	0,317	0,313	0,313				Mittel 0,315 D.

II. 25 Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,274	0,275	0,278	0,274	0,273	0,279				Mittel 0,276 D.
-------	-------	-------	-------	-------	-------	--	--	--	-----------------

III. 20 Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,261	0,263	0,263	0,263	0,259	0,263	0,261	0,263	0,263	
									Mittel 0,262 D.

IV. 12 Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,234	0,237	0,234	0,237	0,235	0,232	0,233	0,235		Mittel 0,235 D.
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--	-----------------

V. 5 Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,200	0,198	0,199	0,199	0,200	0,200	0,199			Mittel 0,199 D.
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--	--	-----------------

VI. 2 Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,169	0,169	0,169	0,167	0,167	0,167	0,168	0,168	0,168	
									Mittel 0,168 D.

VII. 0,5 Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,127	0,129	0,129	0,128	0,128	0,129	0,129			Mittel 0,128 D
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--	--	----------------

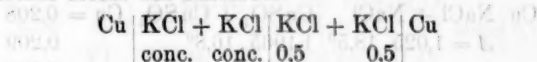
## VIII. Destillirtes Wasser.

			0,046	0,047	0,047				Mittel 0,047.
--	--	--	-------	-------	-------	--	--	--	---------------

Zusammenstellung:  $\text{Cu} | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \overline{\text{Cu}}$ .

Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth. $\text{H}_2\text{O}$	Electrom. Kraft D = 1	Gewichtsth. KCl + 100 Gewichtsth. $\text{H}_2\text{O}$	Electrom. Kraft D = 1
34,2	0,315	5,0	0,199
25,0	0,276	2,0	0,168
20,0	0,262	0,5	0,128
12,0	0,235	0,0	0,047

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich die electromotorische Kraft des Elements:



als: 0,315 D. — 0,128 D. = 0,187 D.

Die directe Beobachtung für den Potentialunterschied obiger Combination ergab die beiden Werthe

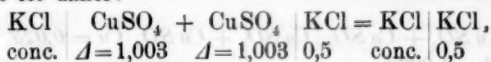
0,186

0,187

im Mittel 0,187 D.

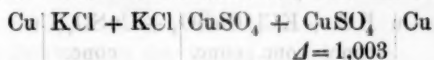
d. h. eine vollständige Uebereinstimmung.

Es ist daher:

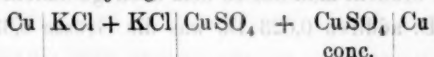


wie schon früher gezeigt wurde.

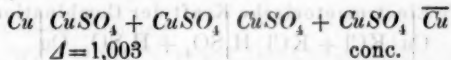
Aus der electromotorischen Kraft des Elements:



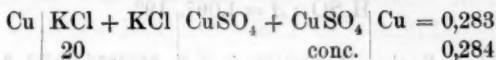
lässt sich leicht diejenige der Combination:



berechnen, wenn man den Werth:

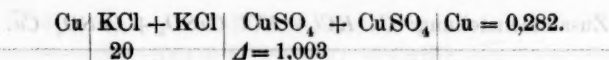


kennt. Die Ermittlung dieser kleinen Potentialdifferenz geschah indirect. Hierauf beziehen sich folgende Messungen:

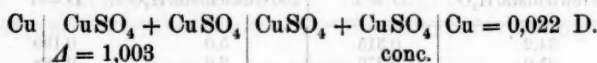


0,284

Mittel 0,284

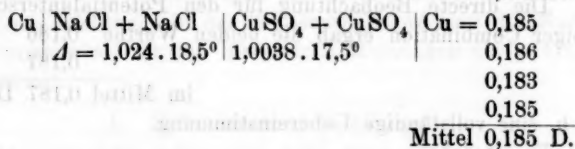
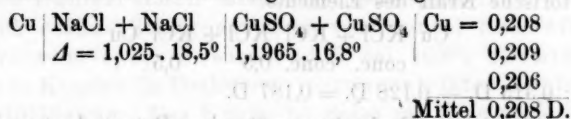


Durch Subtraction:

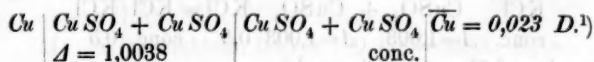


Das spec. Gewicht der bei 17° conc. CuSO<sub>4</sub>-Lösung war:  
1,198 für t = 17°.

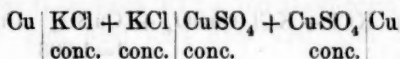
Eine andere Beobachtungsreihe ist folgende:



d. i.

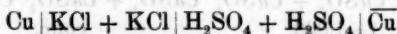


Will man also z. B. die electromotorische Kraft



kennen, so braucht man nur zu dem oben gefundenen Werthe  
0,315 D. addiren 0,023 D., was die Grösse 0,338 D.  
ergibt.<sup>2)</sup>

C) Electromotorische Kraft der Combination



für verschiedenprocentige Lösungen von Chlor-  
kalium bei gleichbleibender Schwefelsäure.



1) Vgl. A. Eecher, N. Cim. (3) 5. p. 5—34. 1879. Beibl. 3. p. 518.  
1879. J. Moser, Wied. Ann. 3. p. 218. 1878.

2) In der früheren Arbeit ist der Werth 0,341 D. angegeben.



## I. KCl, conc. Lösung.

0,284 0,287 Mittel 0,286 D.<sup>1)</sup>II. 25 Thle. KCl + 100 Thle. H<sub>2</sub>O.

0,246 0,244 0,244 0,244 0,245 Mittel 0,245 D.

III. 20 Thle. KCl + 100 Thle. H<sub>2</sub>O.0,229 0,229 0,227 0,226 0,226 0,229 0,230 0,230 0,229 0,227  
Mittel 0,228 D.IV. 12 Thle. KCl + 100 Thle. H<sub>2</sub>O.

0,190 0,194 0,193 0,194 Mittel 0,193 D.

V. 5 Thle. KCl + 100 Thle. H<sub>2</sub>O.

0,148 0,151 0,152 0,152 0,148 0,150 0,150 Mittel 0,150 D.

VI. 2 Thle. KCl + 100 Thle. H<sub>2</sub>O.

0,103 0,101 0,103 0,101 0,101 0,102 0,102 Mittel 0,102 D.

VII. 0,5 Thle. KCl + 100 Thle. H<sub>2</sub>O.

0,042 0,042 0,039 0,041 0,039 0,041 Mittel 0,041 D.

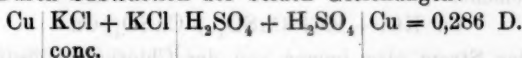
VIII. H<sub>2</sub>O.

-0,135 -0,136 -0,135 -0,137 Mittel -0,136 D

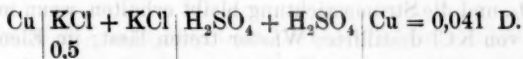
Zusammenstellung:  $\text{Cu} | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \overline{\text{Cu}}$ .

Gewichtsth. KCl + 100 Th. H <sub>2</sub> O	Electrom. Kraft D = 1	Gewichtsth. KCl + 100 Th. H <sub>2</sub> O	Electrom. Kraft D = 1
34,2	0,286	5,0	0,150
25,0	0,245	2,0	0,102
20,0	0,228	0,5	0,041
12,0	0,193	0,0	-0,136

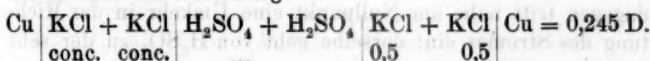
Durch Subtraction der beiden Gleichungen:



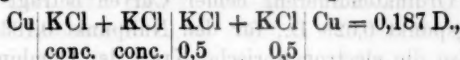
und



erhält man die Beziehung:

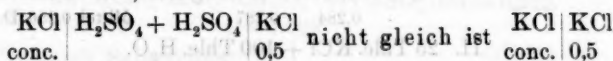


Vergleicht man damit das früher gewonnene Resultat:



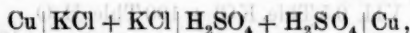
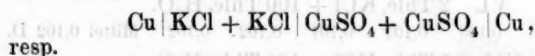
1) In der früheren Arbeit: 0,285 D.

so findet man, dass:

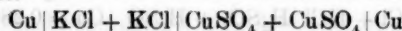


d. h. dass das Spannungsgesetz nicht gilt für verschiedenprocentige Chlorkaliumlösungen in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure.

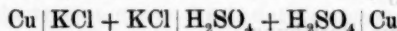
Wenn man in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die Gewichtstheile KCl, die mit 100 Gewichtstheilen  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung vereinigt sind, als Abscissen einträgt, als Ordinaten aber die entsprechenden electromotorischen Kräfte der Combinationen:



so erhält man die in der beigegebenen Taf. VI gezeichneten Curven. Dieselben gestatten eine klare Uebersicht über die Aenderung der electromotorischen Kraft beider Ketten mit Abnahme des Procentgehalts. Etwa bis zur Abscisse 12 verlaufen beide Curven geradlinig, d. h. die electromotorische Kraft nimmt proportional mit dem Chlorkaliumgehalt der Lösung ab; dann erfolgt der Abfall ziemlich rasch, und während die Curve für  $\text{CuSO}_4$  die Abscissenaxe nicht erreicht, schneidet die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Curve dieselbe ziemlich nahe am Nullpunkt und reicht noch ziemlich weit ins Negative. Im Element:

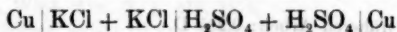


geht der Strom also immer von der Chlorkaliumlösung zu  $\text{CuSO}_4$ , und die Stromesrichtung bleibt erhalten, wenn man an Stelle von KCl destillirtes Wasser treten lässt; im Elemente:



dagegen tritt nahe am Nullpunkt eine Umkehr in der Richtung des Stromes ein: derselbe geht von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu der sehr verdünnten Chlorkaliumlösung, resp. Wasser.

Die Ordinatendifferenz beider Curven beträgt für den Sättigungspunkt 0,029 D., für den Nullpunkt 0,183 D. Es nimmt also die electromotorische Kraft der Combination:



mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung rascher ab, als diejenige der Kette:

$\text{Cu} | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ :  
ein Beweis für die Ungültigkeit des Spannungsgesetzes zwischen Lösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die soeben erwähnten Ordinatendifferenzen gewinnen eine weitere Bedeutung dadurch, dass man sie mit der electromotorischen Kraft einer anderen Combination:

$\text{Cu} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \overline{\text{Cu}}$   
in Zusammenhang bringt.

Zur Ermittlung dieser Grösse dienten die Flüssigkeiten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in gleicher Zusammensetzung wie oben, d. h.:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gewicht 1,067 bei  $19^\circ$  und

$\text{CuSO}_4$  „ „ „ 1,0038 „  $17,5^\circ$ .

Die Beobachtung ergab folgende Werthe:

0,109	0,112	0,112	0,108	0,107	0,107	0,108	0,108	0,109
im Mittel 0,109 D.								

Subtrahirt man hiervon die Differenz der electromotorischen Kräfte:

$\text{Cu} | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu} = 0,315 \text{ D.}$   
conc.

und:

$\text{Cu} | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu} = 0,286 \text{ D.}$   
conc.

d. i.:

$\text{Cu} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu} = 0,029 \text{ D.}$   
von:

$\text{Cu} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu} = 0,109 \text{ D.},$

so resultirt die electromotorische Kraft einer Flüssigkeitskette nämlich:

$\text{CuSO}_4 | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{CuSO}_4 = 0,080 \text{ D.}$   
conc. conc.

Wendet man dieses Verfahren auch auf alle übrigen Chlorkaliumlösungen an, so ergeben sich für die Kette:

$\text{CuSO}_4 | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \overline{\text{CuSO}_4},$   
 $A = 1,0038 \quad 1,067 \quad 1,067 \quad A = 1,0038$

in der die Glieder  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unverändert bleiben, je nach dem Gehalt an Chlorkalium die in folgender Tabelle verzeichneten electromotorischen Kräfte  $E$ , welche auf die des Daniell'schen Elements  $D = 1$  bezogen sind. Die Columnne  $G$  enthält die Gewichtstheile des Salzes auf 100 Gewichtstheile Wasser in der Lösung:

$G =$	34,2	25,0	20,0	12,0	5,0	2,0	0,5	0,0
$E =$	0,080	0,078	0,075	0,067	0,060	0,043	0,022	-0,074.

Es nimmt also die electromotorische Kraft obiger Combination bei gleichbleibender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung ab.

Die soeben gefundenen Grössen, die uns einen Einblick gewähren, wie weit der Einfluss der Concentration auf eine Flüssigkeitskette sich erstreckt, lassen sich auch noch auf andere Weise ermitteln. Bestimmt man nämlich einmal die electromotorische Kraft der Combination:

$\text{Cu} | \text{KCl} + \text{KCl} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$ ,  
indem man als Heber eine der beiden Flüssigkeiten KCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet, und dann so, dass man dazwischen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung einschaltet, so werden die in beiden Fällen erhaltenen Zahlen von einander abweichen, da die drei in Frage kommenden Flüssigkeiten bei ihrer Berührung sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen.

Die Differenz der beiden so ermittelten Grössen gibt die electromotorische Kraft der oben besprochenen Flüssigkeitsketten. Ich erwähne hier folgende Versuchsreihen:

$$a = \text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ 25 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ 25 \end{array} \right| \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu} = 0,245 \text{ D.}$$

$$\Delta = 1,067$$

$$b = \text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 25 \end{array} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu} = 0,166$$

$$\Delta = 1,0038 \quad \Delta = 1,067 \quad 0,166$$

$$0,164$$

$$0,164$$

$$\text{somit: } a - b = \text{Mittel } 0,165 \text{ D.,}$$

$$\text{CuSO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 25 \end{array} \right| \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{CuSO}_4 = 0,080 \text{ D.,}$$

$$\Delta = 1,0038 \quad 25 \quad \Delta = 1,067 \quad \Delta = 1,067 \quad \Delta = 1,0038$$

ein Resultat, das mit dem früher gewonnenen (0,078) sehr nahe übereinstimmt.

Für eine Chlorkaliumlösung 20:100 war:

$$a = 0,228 \text{ D.}$$

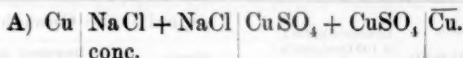
$$\left. \begin{array}{l} b = 0,154 \\ 0,150 \end{array} \right\} \text{ im Mittel} = 0,152 \text{ D.}$$

Daher:

$$a - b = 0,076 \text{ D. gegen } 0,075 \text{ D.}$$

der früheren Rechnung.

#### Natriumchlorid: Cl.



Spec. Gewicht der conc. NaCl-Lösung: 1,2044 bei 16,5°.

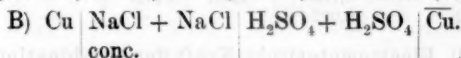
1,2043 bei 18,4°.

Gerlach: 1,2043 bei 15°.)

Spec. Gewicht der verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung: 1,0038 bei 17,5°.

Electromotorische Kraft obiger Combination:

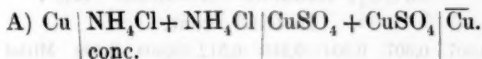
0,305	0,302	0,302	0,301	0,300	0,300	0,304	0,304	0,302
	0,300	0,302	0,300	0,300	0,300	Mittel	0,302 D. <sup>3)</sup>	



Spec. Gewicht der verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,067 bei 19°.

Electromotorische Kraft: 0,288 0,287 Mittel 0,288 D.<sup>3)</sup>

#### Ammoniumchlorid: $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



$\text{NH}_4\text{Cl}$ , concentrirte Lösung.  $\Delta = 1,077$ . 17,5°,  $\Delta = 1,077$ . 18°.

$\Delta = 1,077$ . 18°. Gerlach:  $\Delta = 1,0766$ . 15°.)

$\text{CuSO}_4$ -Lösung verdünnt.  $\Delta = 1,0030$ . 18,5°,  $\Delta = 1,0038$ . 17,5°.

Electromotorische Kraft:

0,318	0,317	0,317	0,318	0,318	0,319	0,317	Mittel	0,318 D. <sup>3)</sup>
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	------------------------

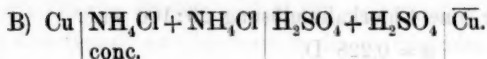
1) Gerlach, Salzlösungen.

2) Hiernach berechnet sich die electromotorische Kraft obiger Kette unter Anwendung von conc.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung als 0,302 D + 0,023 D. = 0,325 D. (in der früheren Arbeit 0,329 D.)

3) In der früheren Arbeit 0,287 D.

4) Gerlach, Salzlösungen.

5) Für conc.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung berechnet: 0,341 D. Der in der ersten



$\text{H}_2\text{SO}_4$ , verd.  $\Delta = 1,083$ .  $17,5^\circ$ .

Electromotorische Kraft: 0,288 0,287 0,289 Mittel 0,288 D.

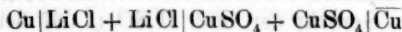
Lithiumchlorid: LiCl.

(Im wasserfreien Zustande.)

A) Specifische Gewichte.

Gewichtstheile LiCl + 100 Gewichtstheile H <sub>2</sub> O	Gewichtsth. LiCl in 100 Gewichtsth. der Lösung	Specifische Gewichte			
		Eigene Beobachtung		Berechnet durch lineare Interpol. aus den Tabellen Gerlach's <sup>1)</sup>	
conc. 18,6°	—	1,288	18,6°	—	—
conc. 19°	—	1,291	19,0	—	—
conc. 15°	43,2	—	—	1,2827	15
30,07	23,118	1,130	18	1,187	15
19,86	16,569	1,093	18	1,096	15
9,95	9,050	1,051	17,5	1,051	15
5,02	4,780	1,027	18,5	1,028	15
1,00	0,990	1,005	18,5	—	—
0,136	0,136	1,001	17,5	—	—
0,022	0,022	—	—	—	—

B) Electromotorische Kraft der Combination.



für verschiedenprocentige Lösungen von Chlorlithium bei gleichbleibender  $\text{CuSO}_4$ -Lösung.

$\text{CuSO}_4$ , verdünnt.  $\Delta = 1,003$ .  $18,5^\circ$ .

I. LiCl, conc.

0,306 0,307 0,307 0,304 0,310 0,312 0,308 0,309 Mittel 0,308 D.

II. 30,07 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.

0,277 0,279 0,277 Mittel 0,278 D.

III. 19,86 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.

0,257 0,258 0,252 0,257 Mittel 0,255 D.

IV. 9,95 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.

0,227 0,225 0,226 Mittel 0,226 D.

V. 5,02 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.

0,207 0,204 0,208 0,207 0,206 0,206 0,208 Mittel 0,207 D.

Arbeit angegebene Werth 0,352 D. bezieht sich auf eine bei  $22^\circ$  gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung.

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. p. 281. 1869.

VI. 1,00 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.

0,165 0,168 0,168 Mittel 0,167 D.

VII. 0,136 LiCl + 100 H<sub>2</sub>O.

0,097 0,098 0,100 Mittel 0,098 D.

Zusammenstellung: Cu | LiCl + LiCl | Cu SO<sub>4</sub> + Cu SO<sub>4</sub> |  $\overline{\text{Cu}}$ .

G = conc. 30,07 19,86 0,95 5,02 1,00 0,136

E = 0,308 0,278 0,255 0,226 0,207 0,167 0,098

C) Cu | LiCl<sub>a</sub> + LiCl<sub>a</sub> | LiCl<sub>b</sub> + LiCl<sub>b</sub> |  $\overline{\text{Cu}}$ .

I. conc.: 0,022.

0,223 0,222

Mittel 0,223 D.

II. conc.: 0,136.

0,208 0,208 0,210

Mittel 0,209 D.

III. conc.: 5,02.

0,101 0,101

Mittel 0,101 D.

IV. conc.: 0,95.

0,079 0,082 0,079

Mittel 0,080 D.

V. 30,07:0,136.

0,182 0,181

0,182 0,177 0,177

Mittel 0,180 D.

VI. 30,07:1,00.

0,112 D.

VII. 19,86:0,136.

0,156 0,159 0,159 0,159 0,157 0,159

Mittel 0,158 D.

VIII. 9,95:0,022.

0,143 0,139 0,144 0,140

Mittel 0,142 D.

IX. 9,95:0,136.

0,123 0,125 0,126 0,129 0,128

Mittel 0,126 D.

X. 5,02:0,022.

0,118 0,118 0,118 0,121 0,120 0,121

0,120 0,125 0,123

Mittel 0,121 D.

XI. 5,02:0,136.

0,104 0,105 0,107 0,107 0,108 0,109

Mittel 0,107 D.

XII. 1,00:0,022.

0,086 0,084 0,083 0,083 0,082

Mittel 0,084 D.

D) Cu | LiCl + LiCl | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> |  $\overline{\text{Cu}}$ .

conc.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\Delta = 1,067$  bei 19°.

Electrom. Kraft 0,322 0,323 0,323 0,322

Mittel 0,323 D.

26\*

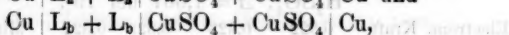
Tabelle  
über die electromotorischen Kräfte der Combination  
 $Cu | LiCl_a + LiCl_b | LiCl_b + LiCl_b | \overline{Cu}$ .

$L_a$	$L_b$	Electromotorische Kraft, $D = 1$		
		Beobachtet	B e r e c h n e t	
			$L_a, L_b, CuSO_4$	$L_a, L_b, L_c$
conc.	0,022	0,223	—	—
	0,136	0,209	0,210	—
	1,00	—	0,141	0,139
	5,02	0,101	0,101	0,102; 0,102
	9,95	0,080	0,082	0,081; 0,083
	19,86	—	0,053	0,051
	30,07	—	0,030	0,029
30,07	0,022	—	—	—
	0,136	0,180	0,180	—
	1,00	0,112	0,111	—
	5,02	—	0,071	0,073
	9,95	—	0,052	0,054
	19,86	—	0,023	0,022
	0,022	—	—	—
19,86	0,136	0,158	0,157	—
	1,00	—	0,088	—
	5,02	—	0,048	0,051
	9,95	—	0,029	0,032
	0,022	0,142	—	0,143
	0,136	0,126	0,128	0,129
	1,00	—	0,059	0,058
9,95	5,02	—	0,019	0,021; 0,021; 0,019
	0,022	0,121	—	0,122
	0,136	0,107	0,109	0,108
	1,00	—	0,040	0,037
	0,022	0,084	—	—
	0,136	—	0,069	0,068
	0,136	0,022	—	0,014; 0,016; 0,014

Vorstehende Tabelle enthält unter der Bezeichnung  $L_a$  und  $L_b$  die in der Kette

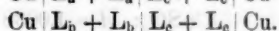
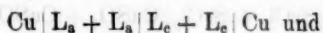


angewendeten Chlorlithiumlösungen. Die in der ersten Rubrik angegebenen electromot. Kräfte entstammen der directen Beobachtung; in den beiden anderen Rubriken sind dieselben berechnet, und zwar einmal durch Subtraction der zwei Combinationen:





das zweite mal aus:



Die meist sehr gute Uebereinstimmung der Zahlen in den drei Rubriken lässt die Gültigkeit des Spannungsgesetzes für die Lösungen von Chlorlithium und Kupfersulfat erkennen.

### Calciumchlorid $\text{CaCl}_2$ .

Das Präparat, im krystallisirten Zustande bezogen, wurde etwa zwanzigmal aus concentrirter Lösung zum Auskrystallisiren gebracht und dann erst die so erhaltenen Krystalle in Lösung verwendet.

#### A) Specifische Gewichte.

1.  $\text{CaCl}_2$ , conc. bei  $17,5^\circ$   $\Delta = 1,418$  bei  $17,5^\circ$ .

„ „ conc. bei  $16^\circ$   $\Delta = 1,417$  bei  $18,3^\circ$ .

Nach Gerlach:  $\Delta = 1,411$  bei  $15^\circ$ .<sup>1)</sup>

2. verdünnte Lösung  $\Delta = 1,015$  bei  $15,6^\circ$ .

B)  $\text{Cu} | \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}.$

Verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung,  $\Delta = 1,003$  bei  $18,5^\circ$ .

I.  $\text{Cu} | \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$   
conc.

0,307 0,308 0,303 0,304 0,301 0,304 0,303 Mittel 0,304 D.

II.  $\text{Cu} | \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

$\Delta = 1,015$

0,156 0,156

Mittel 0,156 D.

III.  $\text{Cu} | \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 | \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 | \text{Cu}$

conc. conc.  $\Delta = 1,015$   $\Delta = 1,015$

0,149 0,149

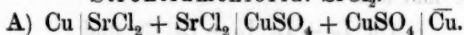
Mittel 0,149 D. (ber. 0,148 D.)

C)  $\text{Cu} | \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$   
conc.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gewicht 1,067 bei  $19^\circ$

Electrom. Kraft: 0,335 0,334 0,334 0,335 Mittel 0,335 D.

1) Gerlach, Salzlösungen p. 13.

Strontiumchlorid:  $\text{SrCl}_2$ . $\text{CuSO}_4$ :  $\Delta = 1,0038$  bei  $17,3^\circ$ .I. concentrirte  $\text{SrCl}_2$ -Lösung;  $\Delta = 1,370$  bei  $17,5^\circ$ .Nach Gerlach:  $1,368$  bei  $15,0^{1)}$ 

Electrom. Kraft: 0,291 0,290 0,289 0,290 Mittel 0,290 D.

II.  $\text{SrCl}_2$ , der Conc. nahe;  $\Delta = 1,365$  bei  $19^\circ$ .

0,289 0,288 Mittel 0,289 D.

III.  $\text{SrCl}_2$ , der Conc. nahe;  $\Delta = 1,360$  bei  $17,8^\circ$ .

0,285 0,283 Mittel 0,284 D

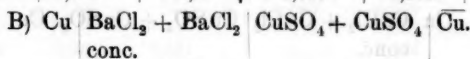
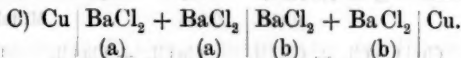
 $\text{SrCl}_2$ , conc.;  $\Delta = 1,365$  bei  $19^\circ$ . $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verd.;  $\Delta = 1,083$  bei  $17,5^\circ$ .

Electrom. Kraft: 0,333 0,335 0,334 0,334 Mittel 0,334 D.

Bariumchlorid:  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## A) Specifische Gewichte.

G	$\Delta$	$t^\circ$	G	$\Delta$	$t^\circ$
conc. b. $16,8^\circ$	$1,2835^2)$	$16,8^\circ$	1	1,008	$14,0^\circ$
20	$1,144$	$13,2^\circ$	0,1	1,001	$17,3^\circ$
10	$1,077$	$13,3^\circ$	0,019	1,000	$16,5^\circ$
5	$1,088$	$14,4^\circ$	0,019	1,0004	$14,2^\circ$

 $\text{CuSO}_4$ , verd.;  $\Delta = 1,003$  bei  $18,3^\circ$ .Electrom. Kraft: 0,253 0,251 0,248 0,249 0,253 0,251  
0,251 0,251 0,248 Mittel 0,251 D.

I. conc.: 0,019.

0,178 0,176 0,176 0,174 0,173 Mittel 0,176 D.

II. conc.: 0,1.

0,165 0,164 Mittel 0,165 D.

III. conc.: 1,00.

0,118 0,118 Mittel 0,118 D.

1) Gerlach, Salzlösungen p. 15.

2) 1,2827 bei  $15^\circ$ . Gerlach, Salzlösungen p. 14.1,2837 bei  $19,5^\circ$ . Kremer, Pogg. Ann. 99. p. 444. 1856.

IV. conc.: 5,0.

0,100 0,100

Mittel 0,100 D.

V. conc.: 10,0.

0,088 0,087

Mittel 0,085 D.

VI. conc.: 20,0.

0,070 0,068

0,074 0,072

0,070 Mittel 0,071 D.

VII. 20:0,019.

0,104 0,104

Mittel 0,104 D.

VIII. 10:0,019

0,090 D.

IX. 5:0,019.

0,077 0,075

Mittel 0,076 D.

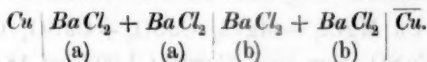
X. 1:0,019.

0,055 0,057

Mittel 0,056 D.

## Tabelle

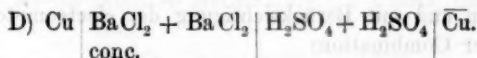
über die electromotorische Kraft der Combination:

Gewichtsth. des wasserh. Salzes  
+ 100 H<sub>2</sub>O

Electromotorische Kraft, D = 1

L <sub>a</sub>	L <sub>b</sub>	Beobachtet	Berechnet
conc.	0,019	0,176	—
—	0,10	0,165	—
—	1,00	0,118	—
—	5,00	0,100	—
—	10,00	0,085	—
—	20,00	0,071	—
20,00	0,019	0,104	0,105
10,00	0,019	0,090	0,091
5,00	0,019	0,076	0,076
1,00	0,019	0,056	0,058

Auch hier zeigt sich eine gute Uebereinstimmung der in beiden Rubriken aufgeführten Zahlen als Beweis für die Gültigkeit des Spannungsgesetzes zwischen den einzelnen Chlorbariumlösungen.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom spec. Gewicht 1,083 bei 17,5°.

Die Bestimmung des Potentialunterschieds dieser Kette war mit Schwierigkeiten insofern verknüpft, als sich beim Einsenken der Verbindungsröhre dieselbe meist sofort mit einem unlöslichen Bariumsalz theilweise anfüllte, was eine rasche Abnahme der electromotorischen Kraft zur Folge hatte. Die beiden grössten beobachteten Werthe sind:

0,254    0,254    im Mittel 0,254 D.

Ich gebe diese Zahlen unter Vorbehalt.

### Magnesiumchlorid: $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Da beim Erhitzen eine theilweise Zersetzung des Magnesiumchlorids in Oxyd und Chlorwasserstoff stattfindet, so wurde die concentrirte Lösung auf kaltem Wege bereitet.

#### A) Specifiche Gewichte.

I. Lösung, der Conc. nahe;  $\Delta = 1,329$  bei  $16,0^\circ$ )

II. Lösung, verdünnt;  $\Delta = 1,013$  bei  $13,4^\circ$ .

B)  $\text{Cu} | \text{MgCl}_2 + \text{MgCl}_2 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \overline{\text{Cu}}$ .

$\text{CuSO}_4$  vom spec. Gewicht 1,003 bei  $18,3^\circ$ .

I.  $\text{MgCl}_2$ , conc.:  $\text{CuSO}_4$ .

0,275   0,276   0,276   0,274   0,274   0,274   0,276   0,275   Mittel 0,275 D.

II.  $\text{MgCl}_2$  verd.:  $\text{CuSO}_4$ .  $\Delta = 1,013$ .

0,140    0,142    Mittel 0,141 D.

III.  $\text{MgCl}_2$ , conc.:  $\text{MgCl}_2$ , verd.

0,134    0,137    Mittel 0,136 D.; berechnet 0,134 D.

C)  $\text{Cu} | \text{MgCl}_2 + \text{MgCl}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \overline{\text{Cu}}$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\Delta = 1,067$  bei  $19^\circ$ .

I.  $\text{MgCl}_2$ , conc.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

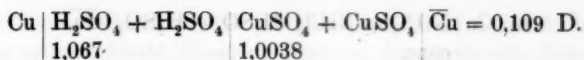
0,319   0,319   0,324   0,318   0,317   0,320   0,323   0,322   0,324   Mittel 0,321 D.

II.  $\text{MgCl}_2$ , verd.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\Delta = 1,013$ .

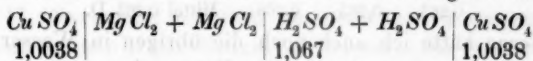
0,080   0,077   0,081   0,077   0,080   0,077   Mittel 0,079 D.

Mit Bezugnahme auf die p. 399 ff. gemachten Auseinandersetzungen und mit Berücksichtigung der electromotorischen Kraft der Combination:

1) 1,3341 bei  $15^\circ$ ; Gerlach, Salzlösungen p. 12.



berechnet sich die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette:



I. für  $\text{MgCl}_2$ , conc. als 0,109 D. — (0,275 D. — 0,321 D.) = 0,155 D.

II. für  $\text{MgCl}_2$ , verd. 0,109 D. — (0,141 D. — 0,079 D.) = 0,047 D.

Der Einfluss der Concentration auf die electromotorische Kraft erweist sich hier noch bedeutender als bei Chlorkalium.

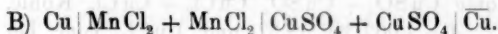
Manganchlorür:  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

A) Specifische Gewichte.

conc. bei 19°;  $\Delta = 1,509$  bei 20,2°.

conc. bei 18°;  $\Delta = 1,502$  bei 17°.

verd. Lösung;  $\Delta = 1,034$  bei 17°.



$\text{CuSO}_4$ :  $\Delta = 1,003$  bei 18,5°.

I. conc.:  $\text{CuSO}_4$ .

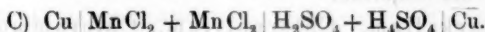
0,249    0,247    0,248    0,247    0,248    0,247    0,246    Mittel 0,247 D.

II. verdünnt:  $\text{CuSO}_4$ .  $\Delta = 1,034$ .

0,182    0,178    0,181    Mittel 0,180 D.

III. conc.: verdünnt.

0,065    0,067    Mittel 0,066 D.; berechnet: 0,067 D.



conc.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gewicht 1,067 bei 19°.

I. conc., bei 19°:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

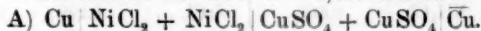
0,294    0,298    0,296    Mittel 0,296 D.

II. conc. bei 17°:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

0,293    0,290    0,295    0,291    0,291    0,294    Mittel 0,292 D.

Nickelchlorür:  $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

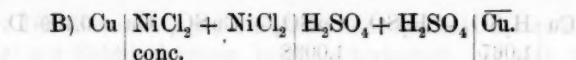
Concentrirt bei 18°  $\Delta = 1,558$  bei 18°.



conc.

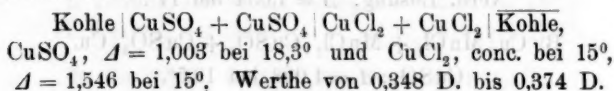
$\text{CuSO}_4$ ,  $\Delta = 1,0038$  bei 17,3°.

0,232    0,231    0,231    0,231    Mittel 0,231 D.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spec. Gewicht 1,083 bei  $17,5^\circ$ .  
 0,265    0,265    0,266    Mittel 0,265 D.

Gerne hätte ich auch noch die übrigen in Wasser löslichen Chloride einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Allein es stellen sich hier mancherlei Schwierigkeiten in den Weg, die mich veranlassten, diese Arbeit zunächst ruhen zu lassen. So zersetzen sich Zink- und Aluminiumchlorid, desgleichen Zinnchlorür sehr leicht in Salzsäure und das betr. Oxyd; aus Platin- und Quecksilberchlorid scheidet sich beim Einsenken von Kupferdrähten auf diesen metallisches Platin, resp. Quecksilber ab. Mit Kohlenstäben aber konnte ich bis jetzt keine gut übereinstimmenden Resultate erzielen. So erhielt ich z. B. für die Combination:



### Resultate.

#### I. Wenn in der Combination:

$\text{Cu} \left| \text{L} + \text{L} \right| \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \left| \overline{\text{Cu}} \right.$   
 für L nacheinander die concentrirten wässerigen Lösungen der Chloride:

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbarium, Chlormagnesium, Chormangan und Chlornickel

substituirt werden, so erhält man folgende electromotorische Kräfte unter Anwendung von verdünnter  $\text{CuSO}_4$ -Lösung: 0,6 Gewichtsth.  $\text{CuSO}_4 + 100 \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta = 1,004$ ).

Chlorid	Electrom. Kr. D = 1	Chloride	Electrom. Kr. D = 1
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,318	$\text{SrCl}_2$	0,290
$\text{KCl}$	0,315	$\text{MgCl}_2$	0,275
$\text{LiCl}$	0,308	$\text{BaCl}_2$	0,251
$\text{CaCl}_2$	0,304	$\text{MnCl}_2$	0,247
$\text{NaCl}$	0,302	$\text{NiCl}_2$	0,231

Die Reihe, in welche sich die genannten Chloride hierbei ordnen, bleibt dieselbe, wenn an die Stelle von Kupfersulfat destillirtes Wasser tritt.

II. Verwendet man statt der gesättigten Lösungen Verdünnungen obiger Salze, so nimmt die electromotorische Kraft der Elemente:

$\text{Cu} | \text{L} + \text{L} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$   
und:  $\text{Cu} | \text{L} + \text{L} | \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} | \text{Cu}$   
mit dem Salzgehalt der Lösung ab.

Der Einfluss der Concentration des Chlorids auf die electromotorische Kraft der Kette ist ein sehr bedeutender; die Unterschiede werden am grössten für  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , am kleinsten für  $\text{NiCl}_2$ .

III. Der Anordnung:

$\text{Cu} | \text{L}_1 + \text{L}_1 | \text{L}_2 + \text{L}_2 | \bar{\text{Cu}} = + e (\bar{\text{Cu}} = \text{zur Erde abgeleitet})$   
entspricht ein Strom in der Richtung von  $\text{L}_1$  zu  $\text{L}_2$ .

Der Strom geht also vom Chlorid zu  $\text{CuSO}_4$ , resp.  $\text{H}_2\text{O}$  und von der concentrirteren zur verdünnteren Lösung.

IV. Das Volta'sche Spannungsgesetz gilt für verschiedenprocentige Lösungen obiger Chloride in Berührung mit destillirtem Wasser und einer Kupfersulfatlösung.

V. Die Combination:

$\text{Cu} | \text{L} + \text{L} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \bar{\text{Cu}}$

liefert für die gesättigten Lösungen der Chloride:

$\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  
 $\text{MnCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$

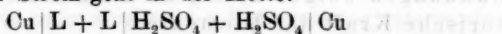
eine andere Reihe als das Element:

$\text{Cu} | \text{L} + \text{L} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ , nämlich:

Chlorid	Spec. Gew. von $\text{H}_2\text{SO}_4$	Electr. Kr. $D = 1$	Chlorid	Spec. Gew. von $\text{H}_2\text{SO}_4$	Electr. Kr. $D = 1$
$\text{CaCl}_2$	1,067 19°	0,335	$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,083 17,5°	0,288
$\text{SrCl}_2$	1,083 17,5	0,334	$\text{NaCl}$	1,067 19	0,287
$\text{LiCl}$	1,067 19	0,323	$\text{KCl}$	1,067 19	0,286
$\text{MgCl}_2$	1,067 19	0,321	$\text{NiCl}_2$	1,083 17,5	0,265
$\text{MnCl}_2$	1,067 19	0,294	$\text{BaCl}_2$	1,083 17,5	(0,254)

VI. Auch hier nimmt die electromotorische Kraft mit dem Salzgehalt der Lösung ab; doch macht sich der Einfluss des Concentrationsgrades noch stärker geltend als in den früheren Combinationen.

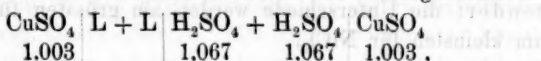
VII. Der Strom geht in der Kette:



vom Chlorid zur Säure, bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen von der Säure zum Chlorid, resp. Wasser.

VIII. Das Spannungsgesetz gilt nicht für die Chloride in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure.

IX. Die electromotorische Kraft der Flüssigkeitskette:



in der die Glieder  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  constant bleiben, ändert sich beträchtlich mit dem Salzgehalt der Lösung L.

München, im Juli 1881.

**IV. Ueber galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen und über das electrische Leitungsvermögen von Brom und Jod;**  
**von Franz Exner.**

(Aus dem 84. Bd. der Sitzungsber. der k. Acad. d. Wiss. zu Wien;  
vom 7. Juli 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Man hat bisher allgemein an der Ansicht festgehalten, dass die Wirksamkeit eines galvanischen Elementes an die Bedingung geknüpft sei, dass mindestens ein Bestandtheil desselben durch einen electrolytisch leitenden Körper gebildet werde, also durch einen Leiter zweiter Classe. Ohne die Existenz einer zersetzbaren Flüssigkeit schien auch die Existenz eines Elementes nicht möglich. Combinationen, die lediglich Grundstoffe enthalten, gelten als unwirksam; die Contacttheorie, von welcher dieser Satz ausging, nimmt ja an, dass alle Leiter erster Classe — und dazu gehören selbstverständlich die Grundstoffe — dem Gesetze der Spannungsreihe



gehorschen, und sieht in diesem Umstande gerade den Unterschied im electricischen Verhalten zersetzbarer und nicht zersetzbarer Körper. In einer beliebigen Combination von Grundstoffen müsste demnach die Summe der auftretenden Spannungsdifferenzen gleich Null sein, was eben der Existenz eines galvanischen Stromes widerspricht.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man sie vom Standpunkte der chemischen Theorie aus betrachtet. Die chemische Theorie kennt keinen Unterschied zwischen Leitern erster und zweiter Classe, sie behauptet nur, dass überall dort, wo eine chemische Wechselwirkung zweier Substanzen unter Verlust an potentieller Energie stattfindet, auch Electricität entsteht; ob diese Substanzen nun Grundstoffe sind oder nicht, das ist gleichgültig, wenn sie nur überhaupt die Electricität zu leiten im Stande sind, und man für eine dauernde Ableitung der entwickelten Electricitätsmengen sorgt, so bilden sie ein galvanisches Element.

Dass in einem geschlossenen Kreise aus verschiedenen Metallen kein Strom entsteht, das schreibt die chemische Theorie nicht dem Umstande zu, dass die Summe der Spannungsdifferenzen gleich Null ist, sondern vielmehr dem, dass überhaupt keine solchen Spannungsdifferenzen existiren, so lange keine chemische Wechselwirkung stattfindet. Tritt aber an irgend einer Stelle dieses Kreises eine solche auf, dann entsteht mit ihr auch der Strom, und zwar muss es dabei vollkommen gleichgültig sein, ob sämtliche Glieder der Combination Grundstoffe sind oder nicht.

Von diesen Erwägungen ausgehend, habe ich es versucht, galvanische Elemente nur aus Grundstoffen zu construiren.<sup>1)</sup> Unter allen Combinationen, die hierbei in Betracht kommen können, sind wohl solche aus Metallen und Brom, resp. Jod die passendsten. Erstlich ist der Angriff der Metalle durch Brom und Jod ein sehr beträchtlicher, und zweitens sind die betreffenden Verbindungswärmen von J. Thomsen sehr genau bestimmt, es ist somit auch eine quantitative Vergleichung der Versuche mit der Theorie ermöglicht.

1) Bezüglich der einschlägigen Literatur siehe weiter unten.

Schon die ersten Vorversuche mit zwei Metallen und Brom haben mich von der vollkommenen Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen überzeugt. Man erhält den betreffenden Metallcombinationen entsprechend mehr oder minder starke, vollkommen constante Elemente; von einer Polarisation in denselben kann selbstverständlich nicht die Rede sein.

Da Brom und Jod allgemein für Isolatoren gelten, so war zu erwarten, dass ihr Leitungsvermögen jedenfalls ein sehr schlechtes und somit eine galvanometrische Messung ausgeschlossen sei. Die Messungen wurden daher sämmtlich mit dem Electrometer ausgeführt. Dass Brom und Jod nicht wirklich isoliren, erkennt man sofort daran, dass man das Electrometer durch sie laden und entladen kann mit anscheinend ganz derselben Präcision und Geschwindigkeit wie durch ein Metall. Das gelingt aber durchaus nicht mehr mit einer wirklich isolirenden Flüssigkeit wie z. B. mit reinem Benzin.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Instrument war ein Branly'sches Quadrantenelectrometer mit Spiegelablesung. Scala und Fernrohr waren 3 m vom Spiegel entfernt, die Scala in Millimeter getheilt, in welcher Einheit auch alle folgenden Ablesungen ausgedrückt sind. Das Brom war sogenannt „chemisch reines“, wie es zu quantitativen Analysen verwendet wird; nun ist aber wirklich reines Brom bekanntlich nur sehr schwierig darzustellen (nach Stas) und das sogenannt reine überhaupt nicht mehr vollkommen von beigemischtem Chlor zu befreien. Es enthielt deshalb das verwendete Brom jedenfalls noch Spuren freien Chlors, die sich aber, wie die Versuche zeigen werden, in keiner Weise bemerkbar machen. Dass keine Verunreinigung durch einen Electrolyten stattfand, geht aus den später mitzutheilenden Messungen über den Leitungswiderstand hervor, sowie aus dem Umstande, dass sich niemals auch nur die geringste Spur einer Polarisation nachweisen liess.

Die Messungen geschahen auf die Weise, dass das zu untersuchende Metall gleichzeitig mit einer Kohlenelectrode in das Brom eingetaucht und durch eine Schlüsselvorrichtung, letztere mit der Erde, ersteres mit dem Electrometer ver-

bunden wurde. Das Electrometer zeigt so die electromotorische Kraft der betreffenden Combination an, wenn vorher der Effect eines Daniell'schen Elementes ermittelt ist. Es ist selbstverständlich, dass eine Partie Brom immer nur zu einem einzigen Versuche verwendet wurde. Die Dauer eines derartigen Versuches, also auch der Einwirkung des Broms auf das Metall betrug meist nur wenige Secunden; übrigens überzeugt man sich leicht, dass das Electrometer in demselben Momente auszuweichen beginnt, in welchem man die Electroden ins Brom einführt.

Die in ihren Combinationen mit Kohle untersuchten Metalle waren: Mg, Al, Zn, Pb, Ag, Cu, Pt.

Die Empfindlichkeit des Electrometers war während aller Versuche constant; ein Daniell entsprach 23,6 Scalentheilen.

In den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen unter *N* die den einzelnen Versuchen entsprechenden Nullpunkte der Ablesung, die Zahlen unter *A* die Ablesungen bei eingeschaltetem Elemente und die unter *A* die sich ergebenden Ausschläge dieser Elemente.

Es war bei allen Versuchen die Kohle zur Erde abgeleitet und das Metall mit dem Electrometer verbunden; es zeigte sich in allen Fällen letzteres negativ electrisch, also ganz so, wie in allen gewöhnlichen Elementen, wo stets der angegriffene Pol (das Zink) freie negative Electricität aufweist. Der Strom ginge demnach im Brom vom Metall zur Kohle.

#### I. Combination. Mg|Br|C.

<i>N</i>	140,0	142,0	143,0	143,0	140,0	140,0
<i>A</i>	195,6	197,6	198,4	198,4	195,6	195,4
<i>A</i>	55,6	55,6	55,4	55,4	55,6	55,4

Diese sechs Versuche geben im Mittel  $A = 55,5$ , und da 1 Daniell = 23,6 ist, resultirt daraus für die Combination Mg|Br|C eine electromotorische Kraft von 2,36 Daniell. Das Element zeigt sich vollkommen constant und absolut ohne Polarisation, was man an dem Gang des Ausschlages der Electrometernadel sehr leicht constatiren kann. Bleibt das

Magnesium längere Zeit, etwa durch eine halbe Stunde, der Einwirkung des Broms ausgesetzt, so vermindert sich allmählich der Ausschlag; wahrscheinlich überzieht das Magnesium sich mit einer Schicht von  $\text{MgBr}_2$ , die es vor weiterem Angriffe schützt, wie dies ganz analog beim passiven Eisen der Fall ist.

Die Verbindungswärme von Magnesium und Brom ist von Thomsen nicht bestimmt (ausser in wässriger Lösung), ein directer Vergleich daher für diese Combination auch nicht möglich. Aus dem oben gefundenen Werthe von 2,36 Daniell würde sich diese Wärme aber zu 118 000 Cal. berechnen. Für die Reaction  $\text{Br}_2$ , Mg, in Lösung gibt Thomsen die Zahl 165 050 Cal.

## II. Combination. Al|Br|C.

Es war wieder die Kohle zur Erde, das Aluminium zum Electrometer geleitet. Unter Beibehaltung derselben Bezeichnung ergab sich:

N	428,0	428,0	427,8	427,6	427,0	427,0	426,4
A	466,0	466,0	466,0	465,6	465,0	465,0	464,4
$\Delta$	38,0	38,0	38,2	38,0	38,0	38,0	38,0

Im Mittel ist  $\Delta = 38,0$  und somit die electromotorische Kraft Al|Br|C = 1,60 Daniell.

Für die Reaction ( $\text{Al}_2$ ,  $\text{Br}_3$ ) liegt zwar von J. Thomsen kein Wärmewerth vor, wohl aber von Berthelot. Letzterer erhielt 239 320 Cal. Da nun nach den jüngsten Messungen Thomsens<sup>1)</sup> der Werth des Daniell 50130 Cal. beträgt (bezogen auf  $\text{H}_2$ ), so berechnet sich die electromotorische Kraft des Elementes Al|Br zu 1,61 D., was mit der Beobachtung sehr gut stimmt. Vorausgesetzt ist bei dieser Berechnung, dass die Kohle von Brom nicht angegriffen wird, oder doch nicht in einer Weise, die vergleichbar wäre mit dem Angriff, den das Aluminium erfährt. Diese Voraussetzung ist nach den bekannten Erfahrungen Faraday's wohl gestattet.

Das Aluminiumelement zeigt auch bei längerem Gebrauche keine Abnahme seiner electromotorischen Kraft, wie dies beim Magnesiumelemente beobachtet wurde. Es scheint

1) J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 31. Beibl. 4. p. 551. 1880.

somit, dass die sich bildende Bromverbindung sich entweder in Brom löst, oder wenn nicht, dass sie doch das Metall nicht in einer cohärenten Schicht, die es vor weiterem Angriffe schützt, bedeckt.

### III. Combination. $\text{Zn}|\text{Br}|\text{C}$ .

Bezeichnungsweise wie früher.

<i>N</i>	408,0	408,4	408,0	408,4	407,6	407,6	407,6
<i>A</i>	444,0	445,0	444,0	445,4	443,6	443,6	443,6
<i>A</i>	36,0	36,6	36,0	37,0	36,0	36,0	36,0
<i>N</i>	407,6	407,0	407,0	406,4	406,0	406,0	406,0
<i>A</i>	443,0	443,0	443,0	442,0	442,0	442,0	442,0
<i>A</i>	35,5	36,0	36,0	35,6	36,0	36,0	36,0

Der Mittelwerth aus diesen 14 Beobachtungen beträgt 36,0. Das Element war während einer halben Stunde in Gebrauch und zeigte sich am Ende ebenso constant wie zu Anfang. Von einer Polarisation war keine Spur zu bemerken.

Der Reaction ( $\text{Zn}, \text{Br}_2$ ) entspricht nach Thomsen<sup>1)</sup> ein Wärmewerth = 75930 Cal. und daraus berechnet sich die electromotorische Kraft der Combination zu 1,52 D. Genau denselben Werth von 1,52 D. erhält man aber auch, wenn man den beobachteten Effect von 36,0 durch den eines Daniell dividirt, nämlich durch die Zahl 23,6. Auch hier stimmt also Beobachtung und Rechnung vollkommen überein.

### IV. Combination. $\text{Pb}|\text{Br}|\text{C}$ .

<i>N</i>	303,6	304,4	306,0	307,0	307,6	308,4	309,0	309,0
<i>A</i>	334,0	335,0	336,6	337,4	338,0	339,0	339,4	339,4
<i>A</i>	30,4	30,6	30,6	30,4	30,4	30,6	30,4	30,4

Im Mittel ist  $A = 30,48$ .

Daraus ergibt sich die electromotorische Kraft  $\text{Pb}|\text{Br}$  zu 1,29 D. Es beträgt die Reactionswärme ( $\text{Pb}, \text{Br}_2$ ) 64450 Cal.; dividirt man diese Zahl durch die 50130 Cal. eines Daniell, so berechnet sich obige Kraft gleichfalls zu 1,29 D. Das Element wirkt vollkommen constant und zeigt nicht die geringste Polarisation.

1) Sämmtliche Wärmewerthe sind der Tabelle in Wiedemann's Beibl. 1880, p. 602. entnommen.

## V. Combination. Ag|Br|C.

N	398,0	398,0	398,0	398,0	398,0	398,0	398,0
A	419,6	419,0	419,6	419,6	419,0	419,6	419,6
$\Delta$	21,6	21,0	21,6	21,6	21,0	21,6	21,6

Im Mittel ist  $\Delta = 21,4$ .

Die Beobachtung ergibt demnach für die electromotorische Kraft Ag|Br den Werth 0,91 D. Der Wärmewerth (Ag<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) beträgt 45400 Cal. und daraus berechnet sich obige Kraft gleichfalls zu 0,91 D. Auch dieses Element hat eine ganz constante Wirkung.

## VI. Combination. Cu|Br|C.

N	186,4	186,0	186,0
A	198,4	198,0	198,0
$\Delta$	12,0	12,0	12,0

Dieser Ausschlag von 12,0 Scalentheilen bleibt nicht constant, sondern sinkt schon nach wenigen Minuten ab; nach 10 Minuten betrug  $\Delta$  nur mehr 9,0. Es scheint also, dass das Kupfer sich mit einem unlöslichen Ueberzuge bedeckt. Dafür spricht auch der Umstand, dass die erhaltenen Werthe bei verschieden verarbeitetem, stets reinem Kupfer nicht gleich ausfielen. Das hier verwendete war chemisch reines Blattkupfer; electrolytisch niedergeschlagenes dagegen gab gleich zu Beginn des Versuches nur 8—9 Scalentheile Ausschlag. Es ist demnach zu erwarten, dass die obigen Zahlen für die electromotorische Kraft Cu|Br einen zu kleinen Werth ergeben. Derselbe betrüge nach der Beobachtung 0,51 D. Dagegen ergibt die Berechnung aus der Verbindungswärme (Cu, Br<sub>2</sub> = 32580 Cal.) den Werth 0,65 D., also nicht unerheblich grösser. Es scheint mir kaum zweifelhaft, dass im ersten Momente der Reaction zwischen Kupfer und Brom die auftretende electromotorische Kraft auch wirklich diesen Werth hat und nur während der Zeit der Ablesung schon abzunehmen beginnt.

## VII. Combination. Pt|Br|C.

N	189,0	189,0	188,0	188,0
A	190,0	190,0	189,0	189,0
$\Delta$	1,0	1,0	1,0	1,0

Der Kleinheit des Ausschlages wegen lässt sich dem erhaltenen Werthe wohl keine grosse Genauigkeit beilegen; er zeigt immerhin, dass das Platin vom Brom auch bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird. Man hat also hier ein Element, in dem das Platin die Stelle des Zinkes vertritt, es ladet sich mit freier negativer Electricität. Für Platin ist die betreffende Verbindungswärme nicht bekannt, sie lässt sich aber aus obiger Beobachtung — den Werth 1,0 für richtig angenommen — berechnen. Es beträgt die electromotorische Kraft  $Pt|Br$  0,04 D. Setzen wir nun die Bildung des Bromürs voraus, so erhalten wir für die Reaction ( $Pt_2, Br_2$ ) den Werth 2005 Calorien.

Den Versuchen mit Brom ganz analoge wurden mit Jod ausgeführt. Jod leitet den galvanischen Strom sowohl im festen wie im flüssigen Zustande, und zwar jederzeit ohne nachweisbare Polarisation, wie dies auch vom Brom gilt. Das verwendete Jod war rein, in feinen Blättchen sublimirt. Was die Versuchsanordnung anbelangt, so war dieselbe von der vorangehenden nicht abweichend. Das zu untersuchende Metall wurde mit einer Kohlenelectrode gleichzeitig in Jod getaucht und dabei die Kohle zur Erde, das Metall zum Electrometer geleitet. Zu bemerken ist, dass das Jod meist in festem, pulverisirtem Zustande verwendet wurde, es wirkt so ganz, als wenn es geschmolzen wäre. Offenbar bilden die Dämpfe des Jod in unmittelbarer Umgebung des angegriffenen Metalles eine condensirte Schicht, die eben wie flüssiges Jod wirkt; das feste Jod bildet dann den zweiten Pol.

Der Untersuchung unterzogen wurden die Metalle: Mg, Zn, Al, Hg, Ag, Cu, Pb, Fe, Pt, Au.

Im allgemeinen lassen sich die Versuche mit Jod nicht in so glatter Form durchführen, wie mit Brom; so geben z. B. die Metalle Cu, Pb und Fe keine irgend constanten Elemente, sondern es sinken deren Werthe vom ersten Momente des Eintauchens an rapid ab und bald auf Null. So gab z. B. ein Bleielement in unmittelbarer Aufeinanderfolge die Werthe 10,0 9,4, 6,4, 3,8, 3,0 Scalentheile. Der Grund hiervon ist offenbar in dem Umstande zu suchen, dass diese Metalle sich fast momentan mit einer festen Schicht der



gebildeten Verbindung überziehen, was man auch an deren Aussehen — namentlich bei Kupfer und Blei — bemerken kann. Diese Combinationen wurden daher auch nicht weiter untersucht. Es folgen nun die Beobachtungen mit den übrigen Metallen.

#### VIII. Combination. $\text{Mg}|\text{J}|\text{C}$ .

<i>N</i>	272,0	272,6	273,0	273,0
<i>A</i>	309,0	309,6	310,0	310,0
$\Delta$	37,0	37,0	37,0	37,0

Für  $\Delta = 37,0$  berechnet sich die electromotorische Kraft  $\text{Mg}|\text{J} = 1,57$  D. Von Thomsen ist die Reaction ( $\text{Mg}, \text{J}_2$ ) nur in Lösung bestimmt, und zwar zu 134 630 Cal. Aus obigem Werthe der electromotorischen Kraft würde sich der Werth ( $\text{Mg}, \text{J}_2$ ) zu 78704 Cal. berechnen. Das Magnesium-element zeigt sich sehr constant und ohne Spur von Polarisation; letzteres gilt auch von allen folgenden.

#### IX. Combination. $\text{Zn}|\text{J}|\text{C}$ .

<i>N</i>	254,0	254,0	254,0	254,0
<i>A</i>	276,6	277,0	276,4	276,4
$\Delta$	22,6	23,0	22,4	22,4

Im Mittel ist  $\Delta = 22,6$ . Bei längerer Einwirkung des Jod auf das Zink beginnt der Werth von  $\Delta$  allmählich etwas zu sinken, sodass nach ungefähr einer Viertelstunde nur mehr 21,4 und nach einer halben Stunde 21,2 erhalten wurde. Der anfängliche Werth von 22,6 entspricht einer electromotorischen Kraft von 0,96 D. Für die Reaction ( $\text{Zn}, \text{J}_2$ ) gibt Thomsen 49230 Cal. an. Der aus dieser Zahl berechnete Werth der electromotorischen Kraft wäre 0,98 D., also sehr nahe gleich dem beobachteten.

Zu bemerken ist noch, dass mit geschmolzenem Jod ganz dieselben Resultate erhalten wurden wie mit festem.

#### X. Combination. $\text{Al}|\text{J}|\text{C}$ .

<i>N</i>	252,0	253,6	255,0	256,4	256,4	256,0
<i>A</i>	270,4	272,0	273,0	274,4	274,4	274,4
$\Delta$	18,4	18,4	18,0	18,0	18,0	18,4

Im Mittel ist  $\Delta = 18,2$ . Dem entspricht eine electromotorische Kraft von 0,77 D., und das ist allerdings ein etwas kleinerer Werth, als ihn die Berechnung ergibt. Es



ist die Reaction ( $\text{Al}_2, \text{J}_6$ ) von Thomsen nicht bestimmt worden, sondern es liegt dafür nur der ältere Werth von Berthelot — 140 660 Cal. — vor. Unter Zugrundelegung dieser Zahl erhält man für das Element  $\text{Al}|\text{J}$  die Kraft 0,93 D., also grösser, als sie die Beobachtung ergibt.

#### XI. Combination. $\text{Hg}|\text{J}|\text{C}$ .

N	185,0	186,2	188,0	190,6	191,6
A	198,0	199,0	201,0	203,6	204,6
$\Delta$	13,0	12,8	13,0	13,0	13,0

Es ist somit  $\Delta = 13,0$ . Die daraus resultirende electromotorische Kraft des Quecksilberelementes beträgt 0,55 D. Der Reaction ( $\text{Hg}, \text{J}_2$ ) entspricht nach Thomsen die Wärmemenge 34310 Cal., und das würde eine Kraft = 0,68 D. ergeben. Es liegt also hier wieder der beobachtete — übrigens ganz constante — Werth etwas tiefer als der berechnete. Ueber die Ursache dieser Differenz vermag ich nicht einen bestimmten Aufschluss zu geben, doch wäre es vielleicht möglich, dass die Veranlassung dazu in dem Umstande zu suchen ist, dass die Werthe Thomsen's sich auf krystallisiertes Jod beziehen, während bei den vorliegenden Versuchen das Jod, bevor es das Metall angreift, jedenfalls verflüssigt wird.

Die Versuche mit Quecksilber wurden in der Weise ausgeführt, dass in eine Glasröhre mit unten eingeschmolzenem Platindraht etwas Quecksilber gegossen wurde und darauf das pulverisirte Jod, in welches von oben die Kohlenelectrode eingeführt werden konnte.

#### XII. Combination. $\text{Ag}|\text{J}|\text{C}$ .

N	221,0	225,0	225,0	225,0	226,0	217,0	223,0	226,4	229,0
A	234,4	238,4	238,4	238,4	239,0	230,0	235,6	239,6	242,0
$\Delta$	13,4	13,4	13,4	13,4	13,0	13,0	12,6	13,2	13,0
N	230,4	232,0	235,0	236,4	241,0	203,0	205,6	207,4	
A	243,6	245,0	248,0	249,6	254,4	216,0	219,0	220,4	
$\Delta$	13,2	13,0	13,0	13,2	13,4	13,0	13,4	13,0	

Im Mittel ist  $\Delta = 13,16$ , und somit die electromotorische Kraft des Elementes  $\text{Ag}|\text{J} = 0,56$  D. Damit stimmt sehr gut die berechnete überein, denn es ist nach Thomsen der Wärmewerth von ( $\text{Ag}_2, \text{J}_2$ ) = 27600 Cal. oder die ent-

sprechende Kraft = 0,55 D., also nur unbedeutend von der beobachteten abweichend.

### XIII. Combination. Pt|J|C.

Das Jod war in geschmolzenem Zustande.

N	100,0	100,0	100,4	100,4
A	100,4	100,2	100,6	100,8
$\Delta$	0,4	0,2	0,2	0,4

Im Mittel wäre  $\Delta = 0,3$ , doch ist wegen der Kleinheit des Ausschlages eine einigermaßen genaue Bestimmung kaum möglich. Doch zeigen die Versuche, dass Platin von Jod in merklicher Weise angegriffen wird; freilich stellt die electrische Methode auch eine Reaction von ganz ausserordentlicher Empfindlichkeit dar, mit der keine chemische auch nur annähernd zu concurriren im Stande wäre. Sie zeigt nicht nur die Wechselwirkung zwischen Platin und Jod an, sondern sie thut dies auch im Laufe einer Secunde, während welcher Zeit die Menge des angegriffenen Platins für jede chemische Methode absolut verschwindend ist. Die dem obigen Versuche entsprechende electromotorische Kraft Pt|J wäre = 0,013 D., und daraus würde sich für die Reaction (Pt, J<sub>2</sub>) der Wärmewerth zu 651 Cal. berechnen.

Zu erwähnen wäre noch, dass Gold in Verbindung mit Jod keine Spur eines Stromes gibt, wie dies auch zu erwarten steht, da die betreffende Verbindungswärme negativ ist.

Ich will die Resultate der vorstehenden Versuche, die beobachteten und berechneten electromotorischen Kräfte, in einer Tabelle nochmals übersichtlich zusammenstellen.

Die Anordnung der Tabelle ist unmittelbar klar. Wo die berechneten Werthe fehlen, da ist eben eine Berechnung wegen Mangels der betreffenden Daten nicht möglich.

Element	Electr. Kr. beob.	Electr. Kr. ber.	Element	Electr. Kr. beob.	Electr. Kr. ber.
I. Mg Br	2,36 D.	—	VIII. Mg J	1,57 D.	—
II. Al Br	1,60 „	1,61 D.	IX. Zn J	0,96 „	0,98 D.
III. Zn Br	1,52 „	1,52 „	X. Al J	0,77 „	0,93 „
IV. Pb Br	1,29 „	1,29 „	XI. Hg J	0,55 „	0,68 „
V. Ag Br	0,91 „	0,91 „	XII. Ag J	0,56 „	0,55 „
VI. Cu Br	0,51 „	0,65 „	XIII. Pt J	0,013 „	—
VII. Pt Br	0,04 „	—			

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle scheinen mir auf das lebhafteste zu Gunsten der chemischen Theorie zu sprechen. Wenn auch zwischen Beobachtung und Rechnung in einzelnen Fällen nicht unerhebliche Differenzen auftreten — auf deren Ursachen schon oben hingewiesen wurde —, so lässt sich doch im ganzen eine sehr befriedigende Uebereinstimmung nicht verkennen. Nun wurde aber die Berechnung unter der Voraussetzung gemacht, dass ausser der Reaction zwischen Metall und Brom, resp. Jod, sich sonst kein Umstand weiter an der Strombildung theiligt. Es erscheint somit der Satz als erwiesen, dass auch Grundstoffe, sobald sie chemisch aufeinander wirken, galvanische Elemente bilden können. Eine weitere Stütze erhält dieser Satz durch den Umstand, dass keines der untersuchten Elemente auch nur eine Spur von Polarisation zeigte, wie es doch der Fall sein müsste, wenn ihre Wirkung dem Vorhandensein eines als Verunreinigung dem Brom oder Jod beigemischten Electrolyten zugeschrieben werden sollte. Ausserdem aber müssten in letzterem Falle ja die Werthe der electromotorischen Kräfte ganz andere sein.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass Grundstoffe unter sich galvanische Elemente bilden können; huldigt man der Contacttheorie, so muss man demnach annehmen, dass gewisse Grundstoffe dem Spannungsgesetze gehorchen, andere aber nicht, oder präziser ausgedrückt, dass gewisse Combinationen von Grundstoffen dem Spannungsgesetze gehorchen und andere nicht. Denn ein und derselbe Körper, wie etwa das Jod, liefert im Verein mit Silber und Kohle einen Strom, nicht aber in der Combination mit Gold und Kohle. — Betrachtet man so die verschiedenen Combinationen, welche Electricität zu liefern im Stande sind, so findet man, dass es ganz gleichgültig ist, ob dieselben Leiter erster oder zweiter Classe, ob sie Grundstoffe oder Electrolyte enthalten, sondern dass es nur darauf ankommt, ob die zu einem Kreise combinirten Stoffe auf einander chemisch wirken oder nicht. Es ist gegenwärtig kein Fall bekannt von chemischer Action ohne Electricitätsentwicklung und ebensowenig einer von Electricitätsentwicklung ohne chemische Action.

Will man demnach das Volta'sche Spannungsgesetz in seiner Anwendung auf eine geschlossene Combination von Leitern aufrecht erhalten, so müsste man sagen, dass alle jene Leiter dem Spannungsgesetze nicht gehorchen, welche chemisch aufeinander wirken. Wie lange wird es wohl noch dauern, bis die Anhänger der Contacttheorie zugeben werden, dass die übrigen Leiter eben nur deshalb dem sogenannten Spannungsgesetze zu gehorchen scheinen, weil bei ihnen aus Mangel an chemischer Action überhaupt keine Spannungsdifferenzen auftreten?

Ich wende mich nun zu einer anderen Frage, die sich bei vorstehenden Versuchen von selbst aufdrängt, zur Frage nach dem galvanischen Leitungsvermögen des Broms und Jods. Dass diese, bisher für vollkommene Isolatoren gehaltenen Körper den Strom überhaupt zu leiten im Stande sind, geht schon aus den bisher angeführten Experimenten zur Genüge hervor; es fragt sich nur, ist diese Leitung eine solche, wie sie die Metalle zeigen, oder gleicht sie der Leitung der Flüssigkeiten, und welches ist der Werth derselben. Es wird sich zeigen, dass die dem flüssigen Brom und Jod zukommende Art der Leitung weder mit der der Metalle, noch mit der von Electrolyten übereinstimmt.

Was zunächst den Betrag der Leitung anbelangt, will ich Folgendes bemerken: es wurde eine 8 mm weite Glasröhre mit Brom gefüllt, nachdem zwei Platindrähte in 1 cm Distanz von einander in dieselbe eingeschmolzen waren. Durch diese Bromstrecke wurde der Strom von 12 Smee'schen Elementen hindurchgeschickt und an einer Wiedemann'schen Bussole mit 8000 Windungen und vollkommen astatisirtem Magnet untersucht; der Bussolenspiegel wich auch nicht um den Bruchtheil eines Scalentheiles ab. Dabei ist zu bemerken, dass bei Benutzung nur eines Elementes und bei Einschaltung von 100,000 S.-E. Widerstand (ohne die 8000 Windungen) an Stelle des obigen Broms der Spiegel durch einen momentanen Schluss sofort herumgeworfen wurde. Es ist demnach das Leitungsvermögen jedenfalls ein sehr schlechtes. Es wurden hierauf die einge-

schmolzenen Platindrähte durch zwei Platinbleche von je 136 qmm Oberfläche und in circa 3 mm Distanz von einander ersetzt. Bei dieser Anordnung zeigte das Galvanometer schon unter Anwendung von 6 Smee'schen Elementen einen Ausschlag an: bei Zimmertemperatur 27,2 Scalentheile. Dieser Ausschlag blieb beliebig lange vollkommen constant, und das ist bemerkenswerth, denn würde die Leitung durch einen dem Brom beigemengten Electrolyten bewerkstelligt, so müsste dieser offenbar zwischen Platinelectroden eine Polarisation entwickeln, die sich durch eine Abnahme des ursprünglichen Ausschlages hätte manifestiren müssen. Gleichermassen konnte keine Spur von Polarisation nachgewiesen werden unter Anwendung einer Wippe und 12 grosser Smee'scher Elemente im primären Kreis; der Galvanometerspiegel zeigte nach Umlegung der Wippe keine merkbare Ablenkung an. Da man leicht eine Ablenkung von ein Zehntel Scalentheil bemerken konnte, und 6 Smee'sche Elemente eine solche von 27,2 bewirkten, so müsste demnach eine eventuelle Polarisation jedenfalls von geringerer electromotorischer Kraft gewesen sein als  $\frac{1}{45}$  Smee. Um diese Grenze noch enger zu ziehen, wurde ein Apparat so vorgerichtet, dass die 6 Smee'schen Elemente einen Ausschlag von 75 Scalentheilen ergaben; auch dann noch war keine Polarisation zu bemerken, sodass man sagen kann, dass, wenn überhaupt eine solche existirt, diese jedenfalls kleiner als  $\frac{1}{125}$  Smee sein müsste. Es scheint mir demnach vollkommen gerechtfertigt, wenn man die auftretende Leitung dem Brom selbst zuschreibt, das, als Grundstoff, selbstverständlich keine Polarisation zeigen kann.

Es wurde nun untersucht, ob das Leitungsvermögen des Broms mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Nach der metallischen Leitung desselben sollte man letzteres erwarten, es zeigte sich aber das Gegentheil. Wurde der Apparat, der bei Zimmertemperatur eine Ablenkung von 27,2 ergab, vorsichtig erwärmt, so stieg auch die Ablenkung; sie wuchs auf 33,2, 34,5, 42,0 und erreichte schliesslich 53,7. Die zugehörigen Temperaturen konnten nicht gemessen werden (bei den nachfolgenden eigentlichen Messungen sind dieselben angegeben), es blieb aber das Brom jedenfalls noch weit unter

seiner Siedetemperatur. Wurde dasselbe dann sich selbst überlassen, sodass es sich abkühlte, so beobachtete man successive die Ausschläge 53,7, 50,0, 42,7, 37,2, 33,5 und schliesslich 27,2, wie zu Anfang. Dass der schliessliche Werth dem anfänglichen gleichkommt, beweist schon, dass man es hier nicht etwa mit dem Effecte der Lösung des Platins im Brom zu thun hat; übrigens ist diese Lösung, wie specielle Versuche ergeben haben, eine geradezu minimale und während der Dauer eines Versuches jedenfalls verschwindende. Es wurde eine Platinmasse von ungefähr der zehnfachen Oberfläche wie die hier verwendete in einer Glasröhre mit Brom eingeschlossen und durch volle fünf Wochen, zum Theile bei erhöhter Temperatur, darin belassen. Eine dann mit der äussersten Sorgfalt durchgeführte Analyse des Broms ergab allerdings Spuren von gelöstem Platin, aber in so geringer Menge, dass nicht einmal constatirt werden konnte, ob dieselben einer Brom- oder vielleicht einer Chlorverbindung des Platins angehören.

Aus den oben mitgetheilten Vorversuchen folgt demnach, dass das Brom ohne Polarisation leitet (also wie ein Metall), dass aber sein Leitungsvermögen mit der Temperatur wächst, und zwar in sehr beträchtlichem Maasse.

Ich gehe nun an die Mittheilung der Versuche zur genauen Ermittlung dieses Leitungsvermögens.

Die Verwendung des Electrometers an Stelle des Galvanometers schien mir nicht nur der geringen Leitungsfähigkeit des Broms wegen vortheilhaft, sondern auch ob der viel einfacheren Anordnung der Versuche. Man kann sich zunächst mit Hülfe des Electrometers gleichfalls davon überzeugen, dass das Brom ohne Polarisation den Strom leitet, wenn man z. B. den einen Pol einer Batterie zur Erde ableitet und gleichzeitig den anderen durch eine Bromröhre mit Platin- oder Kohleelectroden mit dem Electrometer in Verbindung setzt; man erhält so genau denselben Ausschlag, wie ihn die Batterie allein, ohne Brom, gibt. Um ein Beispiel anzuführen, erwähne ich folgenden Versuch: 2 Smee'sche Elemente gaben direct beobachtet eine Ablenkung von 56,0 Scalentheilen; wurde nun zwischen das Electrometer und die

Batterie eine Bromröhre eingeschaltet, so war der Ausschlag ungeändert gleich 56,0. Da eine Aenderung von  $\frac{1}{10}$  Scalentheil noch bemerkbar war, konnte eine eventuelle Polarisation höchstens  $\frac{1}{280}$  Smee betragen. Auch will ich bemerken, dass unter Anwendung einer Wippe und eines starken polarisirenden Stromes das Electrometer doch keine Spur einer Polarisation anzeigte. Es ist demnach wohl die Annahme einer polarisationslosen Leitung gestattet.

Die Methode, die zu den nachfolgenden Bestimmungen verwendet wurde, war kurz die folgende: Der eine Pol einer constanten Batterie wurde zur Erde geleitet, der andere zu einem Vergleichswiderstand. Der Strom passirte diesen und trat sodann in die Bromstrecke ein, deren Widerstand bestimmt werden sollte, und wurde von dieser durch einen Schlüssel zur Erde geleitet. Auf diese Weise waren also der Vergleichswiderstand und das Brom hintereinander in denselben Stromkreis geschaltet. Es ist einleuchtend, dass in diesem Kreise der Widerstand der Batterie, sowie der Verbindungs- und Ableitungsdrähte gegen den des Broms und des gleich näher zu besprechenden Vergleichsetalons zu vernachlässigen sind. Ein Punkt der Verbindung zwischen letzterem und der Bromstrecke wurde dauernd mit dem Electrometer verbunden. Es ist klar, wie bei dieser Anordnung aus dem Potentialgefälle ein Schluss auf den Widerstand des Broms gezogen werden kann, sobald der Werth des Vergleichswiderstandes bekannt ist. Ist der Schlüssel, der das Brom mit der Erde verbindet, geöffnet, so zeigt das Electrometer den ganzen Betrag der Batterie an, ist er aber geschlossen, so wird der Ausschlag einen geringeren Werth haben, da jetzt ein Theil des Potentialgefälles in die Bromstrecke fällt. War z. B. der Ausschlag bei geöffnetem Schlüssel gleich  $A$ , und ist derselbe bei geschlossenem Schlüssel gleich  $x$ , so beträgt das Potentialgefälle im Vergleichswiderstande  $A - x$  und im Brom  $x$ ; so wie diese Gefälle verhalten sich aber auch die Widerstände, und der gesuchte Widerstand des Broms wird gleich dem des Etalons multiplicirt mit  $x/(A - x)$ . Diese Methode ist ausserordentlich bequem, nur erfordert sie, um einen genügenden Grad der Genauigkeit zu gewähren, dass



die beiden zu vergleichenden Widerstände nicht zu sehr von einander differiren; denn sobald  $x$  sich dem Werthe  $o$  oder  $A$  nähert — d. h. wenn der eine der beiden Widerstände gegen den anderen sehr klein ist —, beginnen die Beobachtungsfehler das Resultat zu sehr zu beeinflussen. Ferner sei noch bemerkt, dass es nothwendig ist, alle Theile des Kreises auf das sorgfältigste zu isoliren (durch Paraffin), um Nebenableitungen zu vermeiden.

Wenn man über den Leitungswiderstand von Brom oder Jod arbeitet und sich dabei des Electrometers bedient, und man hat die Substanzen etwa in Röhren, in welchen Platindrähte als Electroden eingeschmolzen sind, so ist es absolut nothwendig, auf die Leitung längs des Glases Rücksicht zu nehmen, die gewöhnlich die zu messende bei weitem übertrifft. Eine Glasoberfläche, die etwa 5 Minuten an der Luft gestanden hat, leitet stets sehr gut, und es hilft dagegen nur eine gelinde Erwärmung mit dem Brenner oder ein Ueberzug von Paraffin. Letzteres isolirt jedoch nur in festem Zustande, geschmolzen leitet es sehr beträchtlich, und zwar als Electrolyt.

Die Electroden, welche bei den folgenden Versuchen in Brom eingeführt wurden, waren Platinbleche von den weiter unten angegebenen Dimensionen, die an Platindrähte vernietet waren; letztere gingen durch feine Glasröhrchen hindurch, und diese waren an den unteren Enden um die Drähte herum bis an die Bleche zugeschmolzen. Die beiden Glasröhren waren weiter oben durch Paraffin mit einander fest verbunden, und so konnten beide Electroden zusammen und in constanter gegenseitiger Lage in das Brom eingetaucht werden, wobei natürlich darauf Rücksicht genommen wurde, dass sie ihrer ganzen Ausdehnung nach bedeckt waren. Da die Distanz der beiden Platten nur circa 1 mm betrug, so konnte eine eventuelle Ausbreitung des Stromes im Brom wohl vernachlässigt werden.

Da, wie oben schon erwähnt wurde, der Vergleichswiderstand dem zu messenden möglichst gleich sein sollte, so war an eine Verwendung der üblichen Widerstandskasten nicht zu denken, da deren Widerstand gegen den des Broms jeden-



falls verschwinden musste. Es wurde daher ein Flüssigkeitswiderstand verwendet; und da dieser sowohl von bekannter Grösse, als auch ohne Polarisation sein musste, so schien Zinkvitriollösung hierzu das geeignetste Material. Aus einem Glasröhrchen wurden Capillaren gezogen, von diesen die mittleren Partien abgenommen und diese nochmals in der Mitte getheilt, sodass jeder Glasfaden zwei Capillaren gab. Diese wurden mit Zinkvitriollösung gefüllt und mit ihren vorher umgebogenen Enden in kleine Gefässe von derselben Füllung getaucht, sodass alle Capillaren hintereinander verbunden waren. Zwei amalgamirte Zinkelectroden konnten in die beiden Endgefässe, oder je nach Bedarf in zwischenliegende, eingesenkt werden. Polarisation zeigten dieselben durchaus nicht.

Um den so erhaltenen Widerstand berechnen zu können, mussten die Dimensionen der Capillaren sowohl als die Concentration der Lösung bekannt sein. Für den mittleren Querschnitt einer jeden Capillare habe ich das Mittel aus ihren beiden Endquerschnitten gesetzt, deren Durchmesser mit einem Ocularmikrometer gemessen wurden. Die Zinkvitriollösung enthielt in 100 g Wasser 35,3 g wasserfreies Salz und wurde bei einer Temperatur von  $17,2^{\circ}$  verwendet. Nach den Messungen von Beetz<sup>1)</sup> erhält man für diese Concentration und Temperatur durch Interpolation das Leitungsvermögen  $L = 4250 \cdot 10^{-9}$ , wenn das des Quecksilbers gleich 1 gesetzt wird. Oder der Widerstand ist (für  $Hg = 1$ ) 235 300.

In der folgenden Tabelle sind die Dimensionen und die Widerstände der acht verwendeten Capillaren zusammengestellt; es bedeutet in derselben  $l$  die Länge,  $d_1$  und  $d_2$  die beiden Enddurchmesser,  $q$  den mittleren Querschnitt der Capillare und  $W$  den daraus berechneten Widerstand derselben ausgedrückt in Siemens'schen Einheiten.

Die Summe der Widerstände aller acht Capillaren beträgt demnach 68 583 593 oder in runder Zahl 68 583 600 S.-E.

Was die Dimensionen der beiden als Electroden dienenden Platinplatten betrifft, so betrug deren Länge 20,0 mm,

1) Wied., Galv. 1. pag. 330.

ihre Breite 6,8 mm. Ihr gegenseitiger Abstand wurde gleichfalls mit dem Ocularmikrometer gemessen und ergab sich im Mittel aus mehreren an verschiedenen Stellen vorgenommenen Messungen zu 1,08 mm.

Nr. der Capillare	$l$	$d_1$ $d_2$		$q$ in qmm	$W$ in S.-E.
		in Millimetern			
I.	1031	0,156	0,207	0,0254	9 550 956
II.	1178	0,156	0,174	0,0210	13 199 210
III.	625	0,150	0,202	0,0243	6 051 955
IV.	540	0,134	0,212	0,0232	5 907 845
V.	619	0,136	0,216	0,0243	5 993 856
VI.	679	0,137	0,170	0,0181	8 827 000
VII.	536	0,128	0,120	0,0119	10 598 387
VIII.	618	0,120	0,178	0,0172	8 454 384

Ich theile nun die Beobachtungen des Widerstandes bei drei verschiedenen Temperaturen mit. Letztere wurden durch ein in das Brom eintauchendes Thermometer angezeigt.

I. Die aus vier Elementen bestehende Batterie ergab für sich allein, d. h. wenn der Schlüssel zwischen Brom und Erdleitung geöffnet war, die folgenden Ablenkungen:

$N$	898,4	388,4	388,0	388,4
$A$	495,6	495,6	495,2	495,6
$\Delta$	107,2	107,2	107,2	107,2

Im Mittel also  $\Delta = 107,2$ .

Als Vergleichswiderstand sind alle acht Capillaren in den Kreis eingeschaltet: das Brom befindet sich in einer Kältemischung, und das Thermometer zeigt  $-5,5^\circ$ . Es wurde nun der Schlüssel geschlossen, sodass das Brom zur Erde abgeleitet ist, das Electrometer zeigt die folgenden Ablenkungen:

$N$	388,0	388,4	389,0	389,0	389,6	390,0
$A$	452,0	452,0	453,0	453,0	453,0	454,0
$\Delta$	64,0	63,6	64,0	64,0	63,4	64,0

Somit ist  $\Delta = 63,8$ .

Die Berechnung des Bromwiderstandes ist nun ganz einfach; bezeichnen wir den Ausschlag bei geöffnetem Schlüssel mit  $A$ , bei geschlossenem Schlüssel mit  $x$ , den Vergleichswiderstand mit  $W$ , so ist der gesuchte Widerstand des Broms

$= W(x/A - x)$ . Im vorstehenden Versuche ist  $A = 107,2$ ,  $x = 63,8$  und  $W = 68\,583\,600$  S.-E. Daraus findet man den Widerstand des zwischen den beiden Platinplatten eingeschlossenen Broms bei der Temperatur von  $-5,5^\circ = 100\,397\,900$  S.-E.

II. Der zweite Versuch wurde bei der Zimmertemperatur von  $17,2^\circ$  ausgeführt. Die Anordnung war übrigens ganz wie im vorhergehenden. Zunächst wurde wieder bei geöffnetem Schlüssel beobachtet und erhalten:

<i>N</i>	393,6	394,0	395,0	396,0
<i>A</i>	501,0	501,6	502,4	503,6
<i>A</i>	107,4	107,6	107,4	107,6

Im Mittel ist  $A = 107,5$ .

Bei geöffnetem Schlüssel wurde beobachtet:

<i>N</i>	396,4	396,4	396,0	396,0	396,2
<i>A</i>	449,0	449,0	448,6	448,6	448,8
<i>A</i>	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6

Somit  $A = 52,6$ . Berechnet man diesen Versuch wie den früheren, so erhält man für den gesuchten Widerstand bei der Temperatur  $17,2^\circ$  den Werth  $65\,703\,100$  S.-E.

III. Ein dritter Versuch wurde noch bei etwas höherer Temperatur, nämlich bei  $38,5^\circ$  ausgeführt. Die Anordnung war wieder wie im vorhergehenden.

Bei offenem Schlüssel gab die Batterie die folgenden Werthe:

<i>N</i>	379,6	379,0	379,6
<i>A</i>	487,0	486,4	486,4
<i>A</i>	107,4	107,4	106,8

Im Mittel ist  $A = 107,2$ .

Bei geschlossenem Schlüssel wurde erhalten:

<i>N</i>	384,0	384,0	383,6	383,0	382,8
<i>A</i>	419,3	419,0	418,4	418,4	418,0
<i>A</i>	35,0	35,0	34,8	35,4	35,2

Somit  $A = 35,08$ .

Daraus berechnet sich der Widerstand des Broms bei einer Temperatur von  $38,5^\circ$  zu  $31\,597\,000$  S.-E.

Stellt man die drei erhaltenen Werthe zusammen, indem

man die jeweiligen Temperaturen als Indices verwendet, so erhält man:

$$\text{Br}_{-5,5} = 100\,397\,900, \quad \text{Br}_{17,2} = 65\,703\,100, \quad \text{Br}_{38,5} = 31\,597\,000 \text{ S.-E.}$$

Man bemerkt also eine sehr beträchtliche, fast lineare Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur.

Für die Temperatur von  $0^\circ$  würde sich aus den Beobachtungen der Werth  $\text{Br}_0 = 91\,991\,700$  S.-E. durch Interpolation ergeben.

Die vorstehenden Werthe müssen, um übersichtlich zu sein, noch einer Reduction unterworfen werden; sie beziehen sich auf eine Bromstrecke von 1,08 mm Länge und 136 qmm Querschnitt und müssen daher erst auf 1000 mm Länge und 1 qmm Querschnitt (die Dimensionen der Siemens'schen Einheit) bezogen werden. Führt man diese Reduction aus, so findet man, dass der Widerstand des Broms bei  $0^\circ$ , bezogen auf den des Quecksilbers von gleichen Dimensionen und gleicher Temperatur, gegeben ist durch die Zahl 11 585 066 731 200, oder in runder Summe durch  $1158 \cdot 10^{10}$ .

Führt man an Stelle des Widerstandes das Leitungsvermögen ein, so ergibt sich dieses, bezogen auf das des Quecksilbers von  $0^\circ$  zu  $L = 0,000\,000\,000\,000\,0863$  oder  $L = 863 \cdot 10^{-16}$ .

Es ist demnach das Brom bei weitem der schlechteste jetzt bekannte Leiter. Die Leitungsvermögen desselben bei den verschiedenen Temperaturen berechnen sich wie folgt:

$L_{-5,5}$	$L_0$	$L_{17,2}$	$L_{38,5}$
$794 \cdot 10^{-16}$	$863 \cdot 10^{-16}$	$1208 \cdot 10^{-16}$	$2503 \cdot 10^{-16}$

Das galvanische Leitungsvermögen des Jods wurde auf dieselbe Weise untersucht wie das des Broms. Die als Electroden dienenden Platinbleche hatten genau dieselben Dimensionen wie früher (20,0 mm lang und 6,8 mm breit), ihre gegenseitige Distanz betrug 2,0 mm. Es wurde zunächst das Leitungsvermögen des festen Jods ermittelt und zu dem Zwecke wurden die Platinbleche in das geschmolzene Jod getaucht und dann der ganze Apparat langsam sich auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Als Vergleichswiderstand wurde nur die

eine Capillare Nr. VIII (Widerstand = 8454400 S.-E. benutzt. Es wurde bei geschlossenem Stromkreis gefunden:

<i>N</i>	101,0	103,0	104,0	105,0	107,0
<i>A</i>	126,0	128,4	129,6	130,0	132,0
<i>Δ</i>	25,0	25,4	25,6	25,0	25,0

Also  $\Delta = 25,2$ .

Bei offenem Stromkreise dagegen:

<i>N</i>	111,0	111,0	112,0
<i>A</i>	219,0	219,0	220,0
<i>Δ</i>	108,0	108,0	108,0

Somit  $\Delta = 108,0$ .

Die Beobachtung gibt demnach den Widerstand des Jods = 2570137 S.-E., und bezogen auf Quecksilber von gleichen Dimensionen den Widerstand 174769316000. Somit ist das Leitungsvermögen des festen Jods bei  $17^\circ$ , bezogen auf Quecksilber von  $0^\circ$ ,  $= L = 572 \cdot 10^{-14}$ .

Diese Zahl kann jedoch nur als ein ungefährender Werth betrachtet werden, da es bei Körpern mit so ausgeprägter krystallinischer Structur nicht gut möglich ist, einen bestimmten Widerstand zu fixiren: derselbe wird zum Theil auch durch die Art des Auskrystallisirens, also durch die Geschwindigkeit der Abkühlung bedingt. Die vorstehende Messung soll eben nur ein Bild von den Widerstandsverhältnissen des festen Jods geben. Leider ist man durch diesen Umstand verhindert, das Verhalten beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand zu studiren.

Betreffend den Widerstand des flüssigen Jods wurde zunächst eine Bestimmung bei der Temperatur  $110^\circ$  gemacht. Es gab die Batterie bei offenem Stromkreis:

<i>N</i>	150,0	150,0	150,0
<i>A</i>	256,0	256,0	256,0
<i>Δ</i>	106,0	106,0	106,0

Also  $\Delta = 106,0$ .

Bei geschlossenem Kreise dagegen wurde unter Einschaltung eines metallischen Vergleichswiderstandes von 6000 S.-E. an Stelle der Capillaren erhalten:

<i>N</i>	156,0	156,0	155,0
<i>A</i>	175,0	175,0	174,0
<i>A</i>	19,0	19,0	19,0

Somit  $A = 19,0$ .

Der Widerstand der eingeschalteten Jodstrecke betrug 1314 S.-E. und bezogen auf Quecksilber 83 352 000. Daraus berechnet sich das Leitungsvermögen, bezogen auf Quecksilber = 1, zu  $L = 120 \cdot 10^{-10}$ .

Es ist also der Widerstand des Jods viel geringer als der des Broms, aber immer noch gross genug, um es gerechtfertigt erscheinen zu lassen, wenn man das Jod bisher als Isolator betrachtete.

Ein zweiter Versuch gab unter Anwendung desselben Vergleichswiderstandes und für die Temperatur 115° Folgendes:

Bei offenem Stromkreis:

<i>N</i>	125,0	125,0	124,0
<i>A</i>	229,0	229,0	228,0
<i>A</i>	104,0	104,0	104,0

Demnach  $A = 104,0$ .

Bei geschlossenem Kreise wurde gefunden:

<i>N</i>	120,0	120,0	120,4	122,0
<i>A</i>	137,0	137,0	137,6	139,0
<i>A</i>	17,0	17,0	17,2	17,0

Also  $A = 17,0$ .

Der absolute Widerstand betrug demnach 1140 S.-E. oder bezogen auf eine Quecksilbermasse von gleichen Dimensionen 77 520 000. Das Leitungsvermögen des Jods bei 115° ist somit  $L = 129 \cdot 10^{-10}$ .

Es zeigen diese beiden Versuche schon eine Steigerung des Leitungsvermögens bei höherer Temperatur; um diesbezüglich einen grösseren Spielraum zu gewinnen, wurden in eine Glasröhre zwei Platindrähte als Electroden eingeschmolzen, die Röhre passend mit Jod gefüllt und ein Thermometer eingesenkt. Als Vergleichswiderstand dienten 9500 S.-E.

Bei offenem Kreise wurden erhalten:

<i>N</i>	76,4	76,0	76,0
<i>A</i>	182,0	182,4	182,0
<i>A</i>	106,0	106,0	106,0

$A = 106,0$ .

Bei geschlossenem Kreise und bei den unter  $t$  beigesetzten Temperaturen ergaben sich folgende Werthe:

$t$	120°	143°	166°	110°	166°
$N$	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0
$A$	164,0	160,0	156,0	166,0	156,0
$d$	86,0	82,0	78,0	88,0	78,0

Zum Schlusse der Versuchsreihe wurde nochmals die Batterie allein bei offenem Kreise beobachtet und  $A=106,0$  gefunden, also wie anfangs. Die absoluten Widerstände der eingeschalteten Jodstrecke ergeben sich für die verschiedenen Temperaturen demnach zu:

$t =$	110°	120°	143°	166°
$W =$	9500 . 4,889	9500 . 4,300	9500 . 3,417	9500 . 2,786 S.-E.

Da für die Temperatur von 110° das auf Quecksilber = 1 bezogene Leitungsvermögen schon aus einem früheren Versuche bekannt ist ( $=120 \cdot 10^{-10}$ ), so lassen sich auch für die übrigen Temperaturen dieselben angeben. Man erhält so, unter Zuziehung der vorangegangenen Versuche, die folgende Tabelle:

$t =$	17°	110°	115°	120°	143°	166°
$L =$	$572 \cdot 10^{-14}$	$120 \cdot 10^{-10}$	$129 \cdot 10^{-10}$	$137 \cdot 10^{-10}$	$172 \cdot 10^{-10}$	$211 \cdot 10^{-10}$

Bei  $t = 110$  ist das Jod schon flüssig.

Es nimmt also das Leitungsvermögen bei Brom wie bei flüssigem Jod mit der Temperatur zu. Um eine angenäherte Vorstellung von den Grössenverhältnissen zu bekommen, um die es sich hier handelt, sei erwähnt, dass eine Bromstrecke von 1 m Länge noch einen etwas grösseren Widerstand hat als ein Quecksilberfaden von gleichem Querschnitt und der Länge des Durchmessers unseres Planetensystems.

Wenn die vorstehenden Versuche auch in mancher Beziehung — namentlich was die Bestimmung der Leitungsvermögen betrifft — noch einen höheren Grad der Exactheit hätten erreichen können, so glaube ich doch, dass durch dieselben folgende Punkte klargelegt wurden: erstens, es gibt galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen, d. h. es gibt Grundstoffe, die nicht dem Gesetze der Volta'schen Spannungsreihe unterworfen sind, und zweitens, es gibt Körper, welche metallisch leiten (d. h. ohne Polarisation,

da sie nicht zersetzbar sind), und deren Leitungsvermögen doch mit steigender Temperatur wächst. Letzterer Umstand ist vielleicht mit Hinblick auf eine Theorie der Leitung von Interesse, denn er scheint darauf hinzuweisen, dass die gesteigerte Leitungsfähigkeit mit dem flüssigen Zustande in Zusammenhang steht. Das Quecksilber, dessen Leitungsfähigkeit allerdings mit der Temperatur noch abnimmt, besitzt doch schon einen beträchtlich geringeren Temperaturcoefficienten als alle festen Metalle; es scheint mir daher nichts Absonderliches, dass bei anderen Körpern, bei denen etwa der Einfluss des flüssigen Zustandes den der metallischen Natur überwiegt, auch der Temperaturcoefficient das Zeichen wechselt.

Bei Durchsicht der den vorliegenden Gegenstand betreffenden Literatur erfuhr ich, dass schon vor sehr langer Zeit von Palmieri<sup>1)</sup> ganz ähnliche Versuche ausgeführt wurden; er ging gleichfalls von der Idee aus, galvanische Ketten aus Grundstoffen zu construiren, und verwendete hierzu Eisen, Jod und Platin. Der erhaltene Strom wurde an einem Nadelgalvanometer beobachtet. Es sind später gegen diese Versuche von Beetz<sup>2)</sup> Einwände erhoben worden und allem Anscheine nach mit Recht; Beetz zeigte, gleichfalls mit einem Nadelgalvanometer, aber ohne Spiegelablesung, dass das Jod electrolytisch leite durch die Polarisation, welche er mittelst der Wippe erhielt. An diesen Versuchen fällt zweierlei auf: erstens, dass Palmieri mit einer Eisenelectrode einen Strom erhielt, während in reinem Jod — nach den vorstehenden Versuchen — mit Eisen nichts zu erhalten ist, weil die sich bildende Verbindung die Electrode sofort vor weiterem Angriffe schützt, und zweitens, dass bei dem schlechten Leitungsvermögen des Jods an einem Galvanometer ohne Spiegelablesung überhaupt eine Anzeige zu erhalten ist; letzteres wäre bei einem wirklichen Jodelemente ganz undenkbar. Die Frage, ob Brom- und Jodelemente in der That existiren können, schien sich mir einzig durch quantitative Messungen zu erledigen, und die erhaltene

1) Palmieri, Rendic. della R. Accad. di Napoli. 9.

2) Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 452. 1854.



Uebereinstimmung zwischen den beobachteten electromotorischen Kräften und den aus den Verbindungswärmen (die zur Zeit der Arbeiten Palmieri's und Beetz' noch nicht bekannt waren) berechneten bejaht diese Frage und schliesst die Möglichkeit der Mitwirkung eines ungekannten Electrolyten vollständig aus.

Auch ein Element aus Zink, Quecksilber und Eisen hat Palmieri untersucht und wirkend gefunden; ebenso Ayrton und Perry<sup>1)</sup> eines aus Magnesium, Quecksilber und Platin. Obwohl die Wirkung derartiger Elemente später von Obach<sup>2)</sup> als thermoelectrischen Ursprunges angegeben wurde, scheint mir doch die Entstehung eines den Amalgamationswärmen entsprechenden Stromes wahrscheinlich. Es wird in der Mittheilung einer anderen Untersuchung Gelegenheit sein, auf diese, wie ich glaube, in chemischer Beziehung besonders interessanten Elemente zurückzukommen.

Was die bisherige Literatur über das Leitungsvermögen von Brom und Jod anbelangt, so enthält dieselbe nichts Bemerkenswerthes. Dass das Brom von seinem Entdecker Balard<sup>3)</sup>, von de la Rive<sup>4)</sup>, von Solly<sup>5)</sup> (von letzterem auch das Jod) für nichtleitend gehalten wurde, kann bei der Wirksamkeit der damaligen Instrumente nicht wundern. Die Angabe von Inglis<sup>6)</sup>, dass flüssiges Jod leitet, dürfte aus demselben Grunde einer Unreinheit der gebrauchten Substanz zuzuschreiben sein. Ob die Angabe Faraday's und Solly's, dass auch flüssiges Chlor isolire, auf Richtigkeit beruht, liesse sich natürlich nur durch den Versuch entscheiden; doch scheint man, nach der Analogie mit Brom und Jod eher das Gegentheil erwarten zu können.

Ich ergreife die sich darbietende Gelegenheit, um auf einige Einwände kurz zu antworten, die von zwei Seiten

1) Ayrton u. Perry, Proc. Roy. Soc. 27. 1878.

2) Obach, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 280. 1876.

3) Balard, Pogg. Ann. 8. p. 123. 1826.

4) de la Rive, Pogg. Ann. 10. p. 307. 1827.

5) Solly, Pogg. Ann. 37. p. 420. 1836.

6) Inglis, Phil. Mag. (3) 7. p. 441 u. 9. p. 450.

gegen meine Ansicht über den Volta'schen Fundamentalversuch geäußert wurden. Es wurde von Schulze-Berge<sup>1)</sup>, wie auch jüngst von A. Julius<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass meine diesbezüglichen Versuche sehr wohl mit der Contacttheorie in Einklang zu bringen sind, allein dabei macht ersterer stillschweigend, letzterer ausgesprochen die Annahme, dass die Erde ein Leiter der Spannungsreihe sei. Der Zweck meiner Versuche war es eben, diesen Satz, über welchen meines Wissens bisher immer mit Stillschweigen hingegangen wurde, von Seiten der Contacttheoretiker ausgesprochen zu hören, und dass dieselben ihn acceptiren müssen, um nicht sofort auf Widersprüche zu stossen, das habe ich in der betreffenden Abhandlung zu wiederholten malen gesagt. Die Lösung des Widerspruches dadurch, dass man einfach sagt, die Erde gehört der Spannungsreihe an, ist mir demnach weder eine neue noch eine befriedigende. Ich könnte noch weiter gehen und — die Contacttheorie als Basis nehmend — auch den Ort in der Spannungsreihe bezeichnen, den die Erde einnimmt. Es lässt sich nämlich unschwer experimentell zeigen, dass, unter der gemachten Voraussetzung, die Erde in der Spannungsreihe denselben Platz einnimmt wie das Platin, die Kohle oder alle anderen unoxydirbaren Substanzen, allein das hat meiner Ansicht nach keinen Werth, ich halte das Volta'sche Spannungsgesetz für ein Phantom. Wenn demnach Hr. Julius zum Schlusse seiner Arbeit sagt, es folge aus meinen Versuchen erstens, dass sie in vollster Uebereinstimmung mit der Contacttheorie stehen, und zweitens, dass der Erde eine bestimmte Stelle in der Spannungsreihe zukommt, so ist damit gar nichts gesagt, denn das erstere gilt eben nur unter der Voraussetzung des zweiten, und dies ist eine willkürliche und, für mich wenigstens, unacceptable Annahme. Wenn Hr. Julius meint, dass ich selbst diese Annahme für nicht zu unwahrscheinlich halte, so beruht dies auf einem vollständigen Missverständnisse, denn ich habe an der betreffenden Stelle gesagt: „Dass die Erde kurzweg wie ein der Spannungsreihe angehöriger

1) Schulze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 319. 1881.

2) A. Julius, Wied. Ann. 13. p. 276. 1881.

Körper wirke, wird wohl niemand ohne weiteres wahrscheinlich finden, vielmehr ist es gewiss, dass wenigstens die Enden der metallischen Ableitungen von Leitern zweiter Ordnung umgeben sind.“ Das Missverständniss wurde vielleicht dadurch hervorgerufen, dass ich an einer späteren Stelle zu erklären versuchte, warum die Erde in einem speciellen Falle und scheinbar sich wie ein Leiter erster Ordnung verhalte und als ein solcher angesehen werden muss, wenn man an der Contacttheorie festhält. Auch die Stelle zum Schlusse der Arbeit des Hrn. Julius, die sich auf die Electricitätsentwicklung bei momentanem Contacte zweier Leiter bezieht, beruht lediglich auf einem Missverstehen der betreffenden Stelle in meiner Abhandlung. Als vollkommen berechtigt muss ich dagegen den Einwand des Hrn. Schulze-Berge anerkennen, der sich auf die Potentialwerthe der Electrometernadel in meinen Versuchen bezieht; es wird jedoch das Wesen derselben dadurch nicht alterirt, sie sind nach wie vor mit der Contacttheorie nur dann in Einklang zu bringen, wenn man die Erde als einen Leiter der Spannungsreihe ansieht.

Wie sieht es nun mit dieser Spannungsreihe aus? Man muss sagen, derselben gehören an sowohl feste als flüssige Körper, ihr gehören an sowohl Grundstoffe als zusammengesetzte Körper (die Erde), ihr gehören nicht an sowohl feste Körper (Glas, Halbschwefelkupfer etc.) als Flüssigkeiten, ihr gehören ferner nicht an sowohl Grundstoffe (Brom, Jod) als zusammengesetzte Körper. Will man also die Substanzen der sogenannten Spannungsreihe wirklich charakterisiren, so bleibt nur der einzige Weg, zu sagen: Alle Substanzen, die chemisch nicht aufeinander wirken, bilden eine dem Spannungsgesetze gehorchende Combination, und alle Substanzen, die aufeinander wirken, gehorchen dem Spannungsgesetze nicht, d. h. sie liefern einen Strom. — Es drängt sich mir nochmals die Frage auf, wie lange es wohl noch dauern wird, bis die Anhänger der Contacttheorie zugeben werden, dass im ersteren Falle nur deshalb die Summe der Spannungsdifferenzen gleich Null zu sein scheint, weil eben aus Mangel an chemischer Action überhaupt keine solchen Spannungsdifferenzen vorhanden sind?

**V. *Erwiderung auf eine Bemerkung  
des Hrn. F. Exner, den Volta'schen Fundamen-  
talversuch betreffend;  
von F. Schulze-Berge.***

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich ausgeführt, dass die angeblichen Beweise, welche Hr. F. Exner in seiner Abhandlung „Zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches“<sup>2)</sup> gegen die Contacttheorie anführt, alle auf einer consequent durchgeführten unrichtigen Rechnung beruhen, während bei richtiger Rechnung sämtliche mitgetheilten Thatsachen als selbstverständliche Folgen der Contacttheorie erscheinen. Am Schlusse seiner neuesten Publication<sup>3)</sup> kommt Hr. Exner auf diese Angelegenheit zurück und erkennt zwar die Unrichtigkeit seiner früheren Beweisführung an, bemerkt aber, dass nichtsdestoweniger die von ihm angeführten Thatsachen nur dann mit der Contacttheorie in Uebereinstimmung zu bringen seien, wenn man die Erde als einen Leiter der Spannungsreihe betrachte, wie dies von mir stillschweigend geschehen sei.<sup>4)</sup>

Dem gegenüber muss ich constatiren, dass ich die Annahme, die Erde sei ein Glied der Spannungsreihe, niemals gemacht habe. Die einfachste Ueberlegung lässt die Unhaltbarkeit dieser Voraussetzung unzweifelhaft erscheinen, wenn man bedenkt, ein wie complicirtes Gemisch von Leitern erster und zweiter Classe im allgemeinen die Erdoberfläche darstellt, und dass an der Leitung derselben das Wasser, also ein Electrolyt, einen wesentlichen Antheil hat.

Hr. Exner ist zu dem Missverständniss vermuthlich durch den Umstand veranlasst worden, dass ich zu wiederholten malen Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen

1) Schulze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 319. 1881.

2) F. Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1880. Wied. Ann. 11. p. 1084.

3) F. Exner, Wien. Ber. 84. p. 511. 1881. Wied. Ann. 15. p. 412.

4) l. c. p. 538.

Metallen  $M_1$ ,  $M_2$  einerseits und der Erdleitung  $E$  andererseits nach dem Schema:

$$M_1 | E + E | M_2 = M_1 | M_2$$

summirt habe. Aber die Zulässigkeit dieser Summirung ist selbstredend, sobald man nicht vergisst, dass in allen einschlägigen Versuchen als Erdleitung stets grössere Metallmassen, wie z. B. eine Wasserleitung oder eine Gasleitung, benutzt werden, dass also in diesem Falle  $E$  einen Körper bedeutet, auf welchen das Spannungsgesetz zweifellos angewandt werden muss. Die Argumente, auf welche sich meine Widerlegung der Angriffe des Hrn. Exner gegen die Contacttheorie stützte, sind demnach von jener mir zugeschriebenen unrichtigen Annahme durchaus frei, und ich muss die Behauptung, dass die Ungereimtheiten, welche die Schrift „Zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches“ der Contacttheorie zur Last legt, ohne Ausnahme einer missverständlichen Auffassung der letzteren entspringen, in vollem Umfange aufrecht erhalten.

Ueber die Angabe des Hrn. Exner<sup>1)</sup>, nach welcher die bleierne Wasserleitung und die eiserne Gasleitung seines Arbeitsraumes sich ihrem electrischen Zustande nach so verhielten, als ob die zwischen denselben liegende Erdmasse wie ein Leiter erster Classe leitete, bemerkte ich schon, dass der Grund hiervon unmöglich ohne Controle der näheren Verhältnisse, d. h. ohne genaue Kenntniss des Verlaufes beider Leitungen angegeben werden kann. Es fragt sich, ob die Leitungen nirgends in wirklich metallischer Berührung stehen. Möglich ist auch, dass in Wien ebenso wie in Berlin das Material der Hauptröhren, sowohl der Wasser- als der Gasleitung, Eisen ist. Alsdann würden die in die Gebäude führenden Nebenrohre, auch wenn sie aus verschiedenen Metallen hergestellt sind, nur einen sehr geringen Einfluss auf die Höhe der von Hrn. Exner beobachteten Potentialniveaux haben ausüben können. Sollte endlich auch diese Annahme nicht zutreffen, so wäre noch an die Möglichkeit einer Polarisation der Röhren zu denken.

1) F. Exner, Wien. Ber. 81. p. 1224 ff. 1880. Wied. Ann. 11. p. 1034.

An einer anderen Stelle<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass die Theorie des Fundamentalversuches, welche Hr. Exner aufstellt<sup>2)</sup>, einen Fehler enthält, und dass eine von den Exner'schen Voraussetzungen ausgehende und richtig durchgeführte Rechnung den Werth der Potentialdifferenz von irgend zwei Metallen doppelt so gross ergeben würde, als Hr. Exner ihn berechnet.<sup>3)</sup> Da trotzdem die experimentellen Beobachtungen des Hrn. Exner in vollkommener Uebereinstimmung mit den Resultaten seiner Berechnung standen, so musste der Werth der Beobachtungen ernstlich in Zweifel gezogen werden, um so mehr als zwischen denselben und den von anderen Forschern gefundenen Resultaten an verschiedenen Punkten ein auffallender Contrast bestand. Es schien der Mühe werth, den möglichen Fehlerquellen nachzuforschen.

Hr. Exner arbeitete mit einem Condensator, dessen isolirende Zwischenschicht aus Paraffin bestand, und gibt an, dass die Paraffinschicht vor jedem Versuch sorgfältig geprüft und, im Falle sie electricisch war, durch Umschmelzung erneuert oder aber mit einer Bunsen'schen Flamme überfahren wurde. Auf welche Weise die Prüfung des electricischen Zustandes der Schicht ausgeführt wurde, wird nicht erwähnt.

Da ich gerade hier eine Hauptfehlerquelle vermuthete, so habe ich Versuche über den Einfluss einer zwischen zwei homogenen Messingplatten befindlichen Paraffinplatte angestellt. Falls wirklich eine Umschmelzung oder Ueberföhrung der Platte mit der Bunsen'schen Flamme sie mit Sicher-

1) Schulze-Berge, Wied. Ann. **12.** p. 309. 1881.

2) F. Exner, Wien. Ber. **80.** p. 314. 1879.

3) Es sei bemerkt, dass Hr. Exner auch in die neuere Darstellung seiner Theorie (Wien. Ber. **81.** p. 1232 ff. 1880), in welcher er die den Metallen anhaftende Oxydschicht als vollkommenen Isolator betrachtet, denselben Fehler hinübergenommen hat. Er tritt dort in der unrichtigen Behauptung zu Tage, dass eine von Oxyd bedeckte Metallplatte, an deren Oberfläche sich eine electricische Doppelschicht befindet, welche dem Metall das Potential  $-E$ , dem Oxyd dasjenige  $+E$  ertheilt, nach aussen electricisch unwirksam sei und bei Ableitung des Metalles zur Erde sich wie eine Platte vom Potential  $+E$  verhalte; während sie nach den Gesetzen der Potentialtheorie im ersten Falle wie eine Platte vom Potential  $+E$ , im zweiten wie eine solche vom Potential  $+2E$  wirken muss.

heit von jeder electricischen Ladung befreite, durfte ein solcher Condensator nach diesen Operationen keine Ladung aufweisen.

Dem entgegen fanden sich bei den verschiedenen Versuchen Ladungen, welche zwischen  $\pm 1$  Daniell schwankten und in manchen Fällen sogar diese Werthe überschritten. Verschiedene Paraffinsorten ergaben verschiedene Resultate; die Grösse der Ladung war schwankend und änderte sich langsam. Sie war verschieden, jenachdem die obere Platte während des Erkaltes der Paraffinschicht auf dieser ruhte oder an jeder Berührung mit derselben verhindert wurde.

Das Ueberfahren des Paraffins mit der Flamme des Bunsen'schen Brenners aber ist völlig ungeeignet, Ladungen von so geringen Spannungen, wie sie hier in Betracht kommen, zu entfernen; es bringt vielmehr selbst solche hervor.

Bei einem Paraffincondensator erscheint demnach die Gefahr, dass die Wirkung des Paraffins diejenige der Metalle auf einander maskirt, sehr naheliegend, und es können bei Anwendung desselben Potentialdifferenzen innerhalb der Grenzen von  $\pm 1$  Daniell zwischen zwei beliebigen Metallplatten auftreten.

Gegenüber den Resultaten, welche Hr. Edelmann mittelst des von ihm construirten Plattenelectrometers fand<sup>1)</sup>, ist vor allem zu beachten, dass er an seine Versuche mit einer für die Exner'sche Theorie günstigen Erwartung herantrat, da er nicht wusste, dass dieselbe einen fundamentalen Fehler enthält.<sup>2)</sup> Dieser Umstand erscheint bei den mannigfachen Schwierigkeiten, mit denen nach Hrn. Edelmann's eigenen Angaben der Gebrauch seines Instruments verknüpft ist<sup>3)</sup>, nicht unbedenklich.

Hr. Exner fragt zum Schlusse seiner neuesten Arbeit<sup>4)</sup>, wie lange es wohl noch dauern werde, bis die Anhänger der Contacttheorie zugeben werden, dass in einem Kreise von Leitern erster Classe die Summe der Spannungsdifferenzen

1) M. Th. Edelmann, Carl's Repert. 16. p. 466. 1880.

2) Vgl. die Einleitung der citirten Abhandlung.

3) l. c. p. 473.

4) Exner, Wien. Ber. 84. p. 540. 1881. Wied. Ann. 15. p. 412.



nur deshalb gleich Null zu sein scheint, weil aus Mangel an chemischer Action überhaupt keine Spannungsdifferenzen vorhanden sind.

Das klingt fast so, als ob die Vertreter der Contacttheorie diese aus alter Anhänglichkeit nicht verlassen möchten, obwohl die schlagendsten Gründe dies forderten.

Gegen eine solche Auffassung muss nachdrücklichst protestirt werden. Die Contacttheorie, als deren wesentlicher Kern die Annahme zu bezeichnen ist, dass die Potentialdifferenzen verschiedener Substanzen durch eine ungleiche Anziehung auf die Electricität hervorgebracht werden<sup>1)</sup>, muss aus folgenden Gründen aufrecht erhalten werden.

1. Während sie sämtliche bekannten Erscheinungen des geschlossenen galvanischen Stromes voll und ganz umfasst, vermag sie überdies von dem Volta'schen Fundamentalversuche Rechenschaft zu geben. Das Bestreben des Herrn Exner hingegen, letzteren durch die chemische Theorie zu erklären, ist sowohl in theoretischer als in experimenteller Beziehung vollständig gescheitert. Denn wenn eine Theorie, die einen nicht wegzuleugnenden Verstoss gegen die von niemand bestrittenen Principien der Electricitätslehre enthält, durch Experimente bestätigt wird, welche nach einer so bedenklichen Methode gewonnen worden, und die obendrein mit den nach zuverlässigen Methoden erzielten Resultaten anderer Forscher in verschiedener Beziehung im Widerspruch stehen<sup>2)</sup>, so kann dieselbe unmöglich als stichhaltig betrachtet werden.

2. Die Contacttheorie hat vor der chemischen den Vorzug der ungleich grösseren Klarheit und Bestimmtheit der Vorstellungen.

Ihre scharf präcisirte Grundannahme führt sofort zur Erklärung der beim Fundamentalversuch auftretenden constanten Potentialdifferenzen und begründet an der Hand des

1) Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft.

2) Vgl. in dieser Beziehung das umfangreiche Material, welches Hr. Pellat neuerdings veröffentlicht hat. *Ann. de chim. et de phys.* (5) **24**. p. 5. 1881. Ferner Clifton, *Proc. Roy. Soc.* **26**. p. 299. 1877, sowie Ayrton u. Perry, *Phil. Trans of the Roy. Soc.* **1**. p. 15. 1880.



Princips der Erhaltung der Kraft die Beziehungen, welche zwischen den electricischen, den chemischen und den Wärmeprocessen in der geschlossenen Kette bestehen.<sup>1)</sup> Sie macht den Zusammenhang der electricischen und chemischen Eigenschaften der Materie verständlich, ohne dabei den Spielraum in Betreff der numerischen Bestimmungen, welche nur das Experiment liefern kann, irgendwie a priori zu beschränken. Frei von jeder speciellen Hypothese kann sie allen Modificationen der electricischen Vorgänge, wie sie etwa durch den Aggregatzustand oder andere Eigenschaften der Materie bedingt werden, ohne Schwierigkeit Rechnung tragen. Da sie an keiner Stelle dem Experiment vorgreift, kann sie mit demselben auch nicht in Widerspruch gerathen.

Anders bei der chemischen Theorie. Von vornherein durch die Hypothese gebunden, dass nur der sich vollziehende chemische Process eine electricische Erregung ermögliche, muss sie in jedem einzelnen Falle, wo chemische Wirkung nicht nachweisbar ist, solche ohne Nachweis voraussetzen. Von einer Erklärung des Zusammenhanges der chemischen und electricischen Erscheinungen aber ist gar nicht die Rede. Sagt man z. B. im Sinne der chemischen Theorie, eine mit Bromdämpfen bedeckte Platinplatte erscheine deshalb an der Oberfläche negativ electricisch, weil das Brom das Platin angreife, so ist damit über den causalen Zusammenhang der beiden Ereignisse, über den Grund der eintretenden Electricitätsscheidung gar nichts gesagt, und die chemische Theorie wird an dieser Stelle doch wieder zur Contacttheorie der Contacttheorie ihre Zuflucht nehmen müssen, so lange sie nicht eine plausible an ihre Stelle zu setzen weiss.

Wenn demnach die Contacttheorie allen Anforderungen,

---

1) Wenn, wie es neuerdings geschieht, jede Bestätigung der Beziehungen, welche zwischen den electromotorischen Kräften der galvanischen Combinationen und den sich in denselben abspielenden Wärmeprocessen auftreten, als ein neuer Beweis zu Gunsten der chemischen Theorie aufgefasst wird, so kann nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden, dass auch nach der Contacttheorie niemals etwas anderes zu erwarten ist.

die an eine klare und umfassende Theorie gestellt werden können, vollkommen entspricht, während die chemische Theorie bisher überhaupt noch jeder klaren Begründung ermangelt, so liegt gewiss kein Grund vor, die Contacttheorie zu verlassen, vielmehr wird sie für eine unbefangene Fortführung der experimentellen Forschung die beste Grundlage bilden.

Berlin, den 30. Dec. 1881.

## VI. *Verdampfen, Schmelzen und Sublimiren;* *von Max Planck.*

Während die Processe des Verdampfens und des Schmelzens nebst den damit unmittelbar zusammenhängenden Gesetzen der gesättigten Dämpfe und Flüssigkeiten bereits eingehenden experimentellen Untersuchungen unterzogen worden sind, war es bisher immer noch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, auch für den Sublimationsprocess (Uebergang aus dem festen Zustand direkt in den dampfförmigen) die analogen Gesetze numerisch festzustellen. Und doch beruht jeder dieser drei genannten Processe genau auf den nämlichen theoretischen Grundgleichungen, wie sie aus den Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie hervorgehen. Ja, dieselben sind so nahe miteinander verwandt, dass, wenn nur zwei von ihnen in ihrem ganzen Umfang bekannt sind, daraus alle Bestimmungsstücke des dritten allgemein abgeleitet werden können. Das letztere soll zunächst im Folgenden nachgewiesen und daraus die Gesetze des Sublimationsprocesses abgeleitet werden.

Wenn sich ein Körper in zwei verschiedenen Aggregatzuständen nebeneinander in stabilem Gleichgewicht befindet, so sind bekanntlich sowohl der Druck  $P$  als auch die Volumina der Masseneinheiten (specifische Volumina) der beiden verschiedenartigen Bestandtheile des Körpers allein von der (absoluten) Temperatur  $T$  abhängig, und es lassen sich auch unmittelbar die Gleichungen angeben, welche diese Abhängig-

keit dann zu berechnen gestatten, wenn die allgemeine Zustandsgleichung des Körpers ( $P$  als Function von  $T$  und  $v$  für alle Zustände, in denen die Materie den Körper gleichmässig erfüllt) gegeben ist.

Hierbei ist aber wohl zu unterscheiden, ob sich z. B. gesättigter Dampf in Berührung mit flüssigen oder mit festen Bestandtheilen des nämlichen Körpers befindet, indem für diese beiden Fälle die Functionen, welche Druck und specifisches Volumen des gesättigten Dampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, verschiedenartig ausfallen. Der Begriff des gesättigten Dampfes ist erst dann bestimmt, wenn angegeben ist, mit welchem Aggregatzustand der Dampf sich in Berührung befindet.

Wenn wir daher zur Unterscheidung der drei Aggregatzustände die Ziffern 1, 2, 3 der Reihe nach auf den dampfförmigen, flüssigen und festen Zustand beziehen, so müssen wir zur Bezeichnung eines gesättigten Körperbestandtheils zwei Indices verwenden, von denen der erste den Aggregatzustand des Bestandtheils selbst, der zweite denjenigen Aggregatzustand angibt, mit dem der betreffende Bestandtheil in Berührung gedacht ist. So haben wir zur Bezeichnung des specifischen Volumens des gesättigten Dampfes die beiden Ausdrücke  $v_{12}$  und  $v_{13}$ , wobei der erste Dampf in Berührung mit flüssigen, der zweite Dampf in Berührung mit festen Bestandtheilen darstellt. Analog ergeben sich die Bezeichnungen  $v_{23}$  und  $v_{31}$ ,  $v_{31}$  und  $v_{32}$  für die specifischen Volumina flüssiger und fester Bestandtheile im Zustand der Sättigung; jede von diesen sechs Grössen ist eine bestimmte Function der Temperatur allein. Sind diese Functionen bekannt, so ergeben sich daraus unmittelbar auch die entsprechenden Werthe des Druckes  $P$ , vorausgesetzt, dass die allgemeine Zustandsgleichung des Körpers bekannt ist.

Zur Bestimmung der sechs Grössen  $v$  dienen nun folgende drei Systeme von Gleichungen<sup>1)</sup>:

1) Das durch diese Gleichungen ausgesprochene Gesetz ist bewiesen an folgenden Orten: J. Clerk-Maxwell: Nat. journ. of science, XI. p. 358. 1875. R. Clausius, Wied. Ann. IX. p. 356. 1880. M. Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper, München, Th. Ackermann;

$$(1) \quad \begin{cases} T_{12} = T_{21} & P_{12} = P_{21} & \int_{v_{21}}^{v_{12}} P \partial v = P_{12} (v_{12} - v_{21}) \\ T_{23} = T_{32} & P_{23} = P_{32} & \int_{v_{32}}^{v_{23}} P \partial v = P_{23} (v_{23} - v_{32}) \\ T_{31} = T_{13} & P_{31} = P_{13} & \int_{v_{13}}^{v_{31}} P \partial v = P_{31} (v_{31} - v_{13}) \end{cases}$$

Hierbei sind die Integrationen partiell nach  $v$  (bei constantem  $T$ ) auszuführen. Wenn  $P$  für alle homogenen Zustände als Function von  $T$  und  $v$  bekannt ist, lassen sich aus je einem System dieser Gleichungen (streng genommen aus einem einzigen, unter Berücksichtigung der verschiedenen Wurzelwerthe) je zwei zusammengehörige Werthe der  $v$  (etwa  $v_{12}$  und  $v_{21}$  nebst dem entsprechenden Druck  $P_{12} = P_{21}$ ) als Functionen der Temperatur allein berechnen. Leider ist ersteres bis jetzt noch für keinen Körper der Fall.<sup>1)</sup>

Legt man allen diesen Gleichungen die nämliche Temperatur  $T$  zu Grunde, so erhält man aus ihnen die einer bestimmten Temperatur entsprechenden Werthe der Drucke und specifischen Volumina gesättigter Körpertheile, und kann so z. B. die Drucke gesättigten Dampfes  $P_{12}$  und  $P_{13}$ , je nach der Berührung mit flüssigen oder festen Bestandtheilen, bei der nämlichen Temperatur miteinander vergleichen.

Es gibt für jeden Körper eine bestimmte Temperatur, für die  $P_{12} = P_{13}$  wird, für welche also die beiden Arten gesättigten Dampfes identisch werden. Aus dieser Bedingung

p. 40. 1880. Ausserdem finden sich Anwendungen davon bei: J. D. van der Waals; Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen etc. Amsterdam 1880, oder die deutsche Uebersetzung von F. Roth: Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, p. 127. 1881. R. Clausius, Wied. Ann. XIV. p. 283. 1881. R. Clausius, Compt. rend. 93. p. 619. 1881. M. Planck, Wied. Ann. XIII. p. 537. 1881.

1) Es wäre gewiss ein lohnendes Unternehmen, für einen bestimmten Körper, wenn auch nur auf rein empirischem Wege, eine möglichst genaue Zustandsgleichung aufzustellen, deren Gültigkeit sich auf alle drei Aggregatzustände erstreckt. Der durch dieselbe dargestellte Werth von  $P$  müsste in Bezug auf  $v$  vom 5. Grade sein. Wasser dürfte sich hierfür wohl am besten eignen.

folgt unmittelbar auch  $v_{12} = v_{13}$ , und dann vermöge der obigen Gleichungen auch  $v_{23} = v_{21}$ , und  $v_{31} = v_{32}$ , ebenso  $P_{12} = P_{31} = P_{23}$ . Diese Temperatur ist diejenige, bei der sich der Körper in allen drei Aggregatzuständen nebeneinander im stabilen Gleichgewicht befinden kann. (Für Wasser etwa  $= 0,0078^\circ \text{C}$ .) Wir wollen diese Temperatur, die auch schon mit absoluter Sublimationstemperatur bezeichnet worden ist, aus später ersichtlichen Gründen die Fundamentaltemperatur des Körpers nennen.

Was nun zunächst gezeigt werden soll, ist dies, dass man auch ohne Kenntniss der allgemeinen Zustandsgleichung die Bestimmungsstücke der Sublimation, d. h. die Werthe der Grössen  $P_{13} = P_{31}$ ,  $v_{13}$  und  $v_{31}$  für jede beliebige Temperatur zu berechnen im Stande ist, vorausgesetzt, dass die entsprechenden Grössen für Verdampfung und Schmelzung bekannt sind. Man hat nämlich für irgend eine bestimmte Temperatur  $T$  die Identität:

$$\int_{v_{12}}^{v_{13}} P \partial v + \int_{v_{13}}^{v_{21}} P \partial v + \int_{v_{21}}^{v_{23}} P \partial v + \int_{v_{23}}^{v_{32}} P \partial v + \int_{v_{32}}^{v_{31}} P \partial v + \int_{v_{31}}^{v_{12}} P \partial v = 0.$$

Daraus mit Berücksichtigung der Gleichungen (1):

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} &\int_{v_{12}}^{v_{13}} P \partial v + \int_{v_{13}}^{v_{21}} P \partial v + \int_{v_{21}}^{v_{23}} P \partial v + P_{31} (v_{31} - v_{13}) \\ &+ P_{23} (v_{23} - v_{32}) + P_{12} (v_{12} - v_{21}) = 0. \end{aligned} \right.$$

Die drei stehen bleibenden Integrale unterscheiden sich durch eine wesentlich einfachere Eigenschaft von den durch die obigen Gleichungen eliminirten; während nämlich die Integrale in (1) über sogenannte theoretische Theile der Isotherme zu erstrecken sind (für welche der Druck mit wachsendem Volumen zum Theil wächst), die nicht direkt beobachtet werden können, sind die hier in (2) stehen gebliebenen Integrale nur über solche Werthe von  $P$  zu erstrecken, die einem und demselben Aggregatzustand angehören, und sich daher direkt aus der Compressibilität des Körpers berechnen lassen. Ist dies geschehen, so gibt die Gleichung (2) das Mittel, um, wenn Drucke und Volumina für Schmelzung und Verdampfung be-

kannt sind, daraus dieselben Grössen für Sublimation bei der nämlichen Temperatur zu berechnen.

In den meisten Fällen kann man sich mit grosser Annäherung einer aus dieser Gleichung abgeleiteten Näherungsformel bedienen, nämlich unter der Voraussetzung, dass die gewählte Temperatur nicht weit von der Fundamentaltemperatur des Körpers entfernt ist. Dann werden die Differenzen:  $v_{12} - v_{13}$ ,  $v_{23} - v_{21}$ ,  $v_{31} - v_{32}$  klein, und man kann in (2) die drei Integrale vernachlässigen, wodurch man erhält:

$$P_{31}(v_{31} - v_{13}) + P_{23}(v_{23} - v_{32}) + P_{12}(v_{12} - v_{21}) = 0.$$

Setzt man hierin noch  $v_{12}$  statt  $v_{13}$  und  $v_{32}$  statt  $v_{31}$ , so ergibt sich daraus der Werth von  $P_{31} = P_{13}$ , durch die Bestimmungsstücke der Verdampfung und Schmelzung ausgedrückt:

$$P_{13} = \frac{P_{23}(v_{23} - v_{32}) + P_{12}(v_{12} - v_{21})}{v_{12} - v_{32}}.$$

Meistens ist das spezifische Volumen des Dampfes sehr gross gegenüber den spezifischen Volumina der festen und flüssigen Körperbestandtheile. Unter dieser Voraussetzung vereinfacht sich die Gleichung noch weiter zu:

$$P_{13} = \frac{P_{23} \cdot (v_{23} - v_{32})}{v_{12}} + P_{12},$$

oder:

$$(3) \quad P_{13} - P_{12} = \frac{P_{23}(v_{23} - v_{32})}{v_{12}}.$$

Kurz ausgedrückt: Die Differenz zwischen dem Verdampfungs- und dem Sublimationsdruck verhält sich zum Schmelzdruck wie die Differenz der Schmelzvolumina zum Dampfvolumen, alles bei der nämlichen Temperatur genommen.

Berechnen wir z. B. den Druck  $P_{13}$  gesättigten Wasserdampfes, der sich bei der Temperatur  $-1^{\circ}$  C. in Berührung mit Eis im stabilen Gleichgewicht befindet. Für diese Temperatur haben wir, wenn der Druck in Millimetern Quecksilber, die spezifischen Volumina in Cubikcentimetern und Grammen ausgedrückt sind, folgende angenäherte Werthe:

$$\begin{array}{l} P_{12} = 4,26 \\ v_{23} = 1 \\ v_{32} = 1,1 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{(Druck gesättigten Wasserdampfes in Berührung} \\ \text{mit Wasser),} \\ \text{(Specifische Volumina von Wasser und Eis),} \end{array} \right\}$$

$P_{23} = 92000$  (Schmelzdruck des Eises),  
 $v_{12} = 206\,000$  (Specifisches Volumen gesättigten Wasserdampfes in Berührung mit Wasser).

Für diese Werthe liefert die Gleichung (3) folgendes Ergebniss:

$$P_{12} - P_{13} = 0,0446.^1)$$

Daraus:  $P_{13} = 4,22.$

Lässt man also Eis bei  $-1^\circ \text{C.}$  in einem evacuirten Raume verdampfen, so stellt sich das Gleichgewicht schon bei einem Druck ein, der um 0,04 mm kleiner ist, als wenn der Dampf sich in Berührung mit Wasser befindet. Für Temperaturen oberhalb der Fundamentaltemperatur des Wassers wird die Differenz  $P_{12} - P_{13}$  negativ, weil dann  $P_{23}$  negativ wird.

Haben wir somit ein Mittel zur Berechnung des Sublimationsdruckes (und daraus der übrigen Bestimmungsstücke der Sublimation) gewonnen, so sind wir dadurch noch nicht in den Stand gesetzt, im allgemeinen die Bedingungen anzugeben, unter welchen die Sublimation überhaupt eintritt. Dies wird erst ermöglicht durch die Beantwortung der allgemeinsten Frage, die man in Betreff des stabilen Gleichgewichts eines bestimmten äusseren Bedingungen unterworfenen Körpers stellen kann. Dieselbe kann in folgende Form gebracht werden: Welchen Zustand nimmt ein Körper an, der, in bestimmter Masse, ein bestimmtes Volumen einnimmt, wenn ihm eine bestimmte Gesamtenergie (durch Zuführung oder Entziehung von Wärme) mitgetheilt wird?

Die Antwort auf diese Frage lautet: Unter allen Zuständen, die unter den gegebenen äusseren Bedingungen möglich sind, stellt derjenige das stabile Gleichgewicht dar, dem der grösste Werth der Entropie entspricht.<sup>2)</sup> (Ueber diesen Satz vgl. die Bemerkungen am Schlusse dieser Abhandlung). Es sollen nun die sich hieraus ergebenden Be-

1) Zu dem nämlichen Resultate gelangt G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103. p. 208. 1858, auf einem ganz anderen Wege.

2) Aus dieser Bedingung allein habe ich in der schon oben citirten Abhandlung über Gleichgewichtszustände isotroper Körper die folgenden Gleichungen (4), (6), ferner (14), (15) und (16) abgeleitet, die ich hier ohne weiteres einführe.



dingungen eingehender erörtert und Anwendungen davon gemacht werden.

Ausdrücklich möge hier noch hervorgehoben sein, dass alle im Folgenden aufgestellten Sätze theoretisch strenge Folgerungen der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie darstellen, insbesondere völlig unabhängig sind von jeglicher Voraussetzung über die innere Beschaffenheit der Körper. Es scheint mir nämlich von Wichtigkeit, diejenigen Sätze der Wärmelehre, welche mit den fest fundirten Grundlagen derselben stehen und fallen, zunächst möglichst weit auszubilden, und Molecularhypothesen erst dann zu Hülfe zu nehmen, wenn die auf den erstgenannten Sätzen beruhenden Anhaltspunkte der Theorie vollständig ausgenützt sind. Man kann in dieser Richtung noch erheblich weiter gehen, als bis jetzt geschehen ist.

Gegeben denken wir uns die Gesamtmasse des Körpers  $M$ , das Gesamtvolumen  $V$  und die (stets nach mechanischem Maass gemessene) Gesamtenergie  $U$ . Statt der beiden letzteren Grössen ist es oft bequemer, die Werthe  $V/M = v$  (mittleres specifisches Volumen) und  $U/M = u$  (mittlere specifische Energie) zu betrachten.

Unter diesen gegebenen Bedingungen gibt es bekanntlich im allgemeinen mehrere Zustände, denen ein relatives Maximum der Entropie entspricht. Von diesen stellt derjenige den stabilen Gleichgewichtszustand vor, dem der grösste unter den Maximalwerthen zukommt, während die übrigen labile Gleichgewichtszustände bezeichnen.

Diese verschiedenen Lösungen der Gleichung  $\delta S = 0$  lassen sich in drei Classen theilen:

I. Die erste Lösung entspricht dem Falle, dass der Körper sich ganz homogen verhält. Dann stellen die oben definirten Werthe des mittleren specifischen Volumens  $v$  und der mittleren specifischen Energie  $u$  zugleich die wirklichen Werthe dieser Grössen im Körper dar, und es berechnet sich daraus dann auch die Temperatur  $T$ , da  $u$  eine bestimmte Function von  $v$  und  $T$  ist.

II. Die zweite Lösung zeigt einen Zustand an, bei dem der Körper sich in zwei verschiedenen Aggregatzuständen



nebeneinander befindet. Behalten wir die oben gebrauchten Bezeichnungen bei, so entsprechen dieser Lösung die Gleichungen (1):

$$(4) \quad T_{12} = T_{21} \quad P_{12} = P_{21} \quad \int_{v_{21}}^{v_{12}} P \delta v = P_{12} (v_{12} - v_{21}).$$

Ebenso für Schmelzung und Sublimation. Hat man hieraus  $T_{12}$ ,  $P_{12}$ ,  $v_{12}$  und  $v_{21}$  (also auch  $u_{12}$  und  $u_{21}$ ) als Functionen einer einzigen unabhängigen Variablen (z. B.  $T$  selber) berechnet, so ergeben sich aus den drei äusseren gegebenen Bedingungen:

$$(5) \quad \begin{cases} M_{12} + M_{21} = M \\ M_{12} v_{12} + M_{21} v_{21} = V = M \cdot v \\ M_{12} u_{12} + M_{21} u_{21} = U = M \cdot u \end{cases}$$

die drei letzten Unbekannten:  $M_{12}$ ,  $M_{21}$  und der Werth der unabhängigen Variablen, wodurch dann der Zustand vollständig bestimmt ist.

III. Die dritte Lösung entspricht dem Falle, wo im Körper alle drei Aggregatzustände nebeneinander vertreten sind. Bezeichnen wir die specifischen Volumina des dampfförmigen, flüssigen und festen Bestandtheils mit  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ , so gelten folgende Bedingungen:

$$(6) \quad \begin{cases} T_1 = T_2 = T_3 & P_1 = P_2 = P_3 \\ \int_{v_2}^{v_1} P \delta v = P_1 (v_1 - v_2) & \int_{v_3}^{v_2} P \delta v = P_1 (v_2 - v_3) & \int_{v_1}^{v_3} P \delta v = P_1 (v_3 - v_1). \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich ganz bestimmte Werthe von  $T_1$ ,  $P_1$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  (also auch von  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$ ), die Fundamentalwerthe dieser Grössen, sodass man dann aus den drei äusseren Bedingungen:

$$(7) \quad \begin{cases} M_1 + M_2 + M_3 = M \\ M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 = V = M \cdot v \\ M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 = U = M \cdot u \end{cases}$$

die Massen  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  der verschiedenen Bestandtheile des Körpers eindeutig berechnen kann.

Bei der Frage, welche von diesen drei Lösungen in jedem einzelnen Falle den Vorzug hat, d. h. das stabile Gleich-

gewicht darstellt, ist zunächst zu berücksichtigen, dass die zweite und die dritte Lösung nur dann einen physikalischen Sinn haben, wenn die aus den Gleichungen (5) und (7) sich ergebenden Werthe der Massen positiv ausfallen. Dies führt zu einer Einschränkung des Gültigkeitsbereichs dieser beiden Lösungen. Zuerst wollen wir diesen Gültigkeitsbereich feststellen und dann den Nachweis führen, dass innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches stets die dritte Lösung den Vorzug hat vor den beiden ersten, und die zweite den Vorzug hat vor der ersten.

Zur Erleichterung der Uebersicht möge die geometrische Anschauung zu Hülfe genommen werden.<sup>1)</sup> Zu diesem Zwecke denken wir uns die von vornherein gegebenen Werthe  $v$  und  $u$  (der Werth von  $M$  ist hier nebensächlich) dadurch graphisch dargestellt, dass wir diese Grössen als die rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes in einer Ebene (der Zeichnungsebene in der Fig. 2 Taf. VI) ansehen, sodass jedem Punkt der Ebene ein bestimmtes Werthenpaar dieser beiden Grössen entspricht. Unsere Aufgabe ist dann die, für jeden beliebig gegebenen Punkt dieser Ebene die Entscheidung zu treffen, welcher Art das stabile Gleichgewicht ist, welches bei den entsprechenden Werthen von  $v$  und  $u$  zu Stande kommt.

Was nun die erste Lösung anbetrifft, so hat dieselbe offenbar für alle Punkte der Ebene einen physikalischen Sinn; denn die gegebenen Werthe  $v$  und  $u$  entsprechen ja unmittelbar dem wirklichen specifischen Volumen und der wirklichen specifischen Energie, wie es die erste Lösung verlangt.

Betrachten wir aber jetzt den Gültigkeitsbereich der dritten Lösung. Die sich aus den Gleichungen (7) ergebenden Werthe der Massen  $M_1, M_2, M_3$  sind:

$$(8) \quad M_1 : M_2 : M_3 : M = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_2 & v_3 \\ u & u_2 & u_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_3 & v_1 \\ u & u_3 & u_1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_1 & v_2 \\ u & u_1 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix}.$$

1) J. W. Gibbs, Trans. of the Connecticut Acad. 2. p. 309 u. 382. 1873, hat zuerst durch Herstellung eines vollständigen thermodynamischen Modells diese Art der Betrachtung für alle wichtigeren Bestimmungsstücke des thermischen Verhaltens eines Körpers in sinnreicher Weise durchgeführt.

Hieraus sieht man, dass die Werthe von  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  nur dann alle zugleich positiv ausfallen, wenn der dem Werthenpaar  $(v, u)$  entsprechende Punkt innerhalb des Dreiecks liegt, das von den Punkten mit den respectiven Coordinaten  $(v_1, u_1)$ ,  $(v_2, u_2)$  und  $(v_3, u_3)$  gebildet wird.

Der Gültigkeitsbereich der dritten Lösung wird daher durch das von diesen drei Punkten gebildete Dreieck dargestellt und ist in der Figur mit (123) bezeichnet. Da dieses Dreieck vermöge der Gleichungen (6) lediglich durch die chemische Natur des Körpers bestimmt wird und somit seinem ganzen thermischen Verhalten als Grundlage dient, so können wir es das Fundamentaldreieck der betreffenden Substanz nennen, und dem entsprechend die drei Ecken die Fundamentalpunkte, ebenso die entsprechende Temperatur und den entsprechenden Druck die Fundamentaltemperatur und den Fundamentaldruck<sup>1)</sup> der Substanz. Die Zeichnung ist für einen Körper ausgeführt, für den, wie bei Wasser,  $v_1 > v_3 > v_2$  und  $u_1 > u_2 > u_3$ . Die Grössen  $u$  sind bestimmt bis auf eine additive Constante, die man willkürlich annehmen kann, da es hier überall nur auf die Differenzen verschiedener Werthe von  $u$  ankommt.

Wir kommen nun zur Betrachtung des Gültigkeitsbereichs der zweiten Lösung, welcher die Gleichungen (4) und (5) entsprechen. Diese Gleichungen ergeben drei Classen von Werthensystemen, je nach den drei paarweisen Combinationen der drei Aggregatzustände, deren jede den beiden anderen gleichberechtigt gegenübersteht. Wir betrachten zunächst die Combination des dampfförmigen und des flüssigen Zustandes. Um den Bereich zu finden, innerhalb dessen der Punkt mit den Coordinaten  $v, u$  liegen muss, damit  $M_{12}$  und  $M_{21}$  beide positiv ausfallen, suchen wir die Grenzen dieses Bereiches auf, d. h. die Curven, welche durch die Bedingungen  $M_{12} = 0$  und  $M_{21} = 0$  dargestellt werden; zunächst

1) Th. Carnelley, Nat. 22. p. 435. 1880, nennt diesen Druck den kritischen Druck. Diese Bezeichnung erscheint aber deshalb ungeeignet, weil die behauptete Analogie zwischen diesem Druck und der nach Andrews so benannten kritischen Temperatur nicht vorhanden ist.

die Curve:  $M_{21} = 0$  (flüssige Masse = 0). Diese Bedingung in (5) eingeführt, ergibt:  $M_{12} = M$  und:

$$(9) \quad v = v_{12} \quad u = u_{12}.$$

Da  $v_{12}$  und  $u_{12}$  Functionen einer einzigen Variablen sind, ist durch diese beiden Gleichungen den Grössen  $v$  und  $u$  eine bestimmte Bedingung vorgeschrieben, und diese Bedingung ergibt die gesuchte Curve, eine Grenze des gesuchten Gültigkeitsbereiches. Diese Curve geht durch die Ecke 1 des Fundamentaldreiecks, weil für die Fundamentaltemperatur  $v_{12} = v_1$  und  $u_{12} = u_1$  wird. Zur Feststellung ihres weiteren Verlaufes bilden wir den Werth des Differentialquotienten  $du_{12}/dv_{12}$ . Hierfür hat man:

$$(10) \quad \frac{du_{12}}{dv_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{12} \cdot \frac{dT_{12}}{dv_{12}}.$$

Die partiellen Differentialquotienten  $\partial u/\partial v$  und  $\partial u/\partial T$  beziehen sich hier, wie überall, wo nicht das Gegentheil bemerkt ist, auf die unabhängigen Variablen  $T$  und  $v$ . Es ist aber:

$$\frac{dP_{12}}{dT_{12}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{12} + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{12} \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}}.$$

Daraus:

$$(11) \quad \frac{dT_{12}}{dv_{12}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{12}}{\frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{12}}.$$

Dies in (10) substituiert, ergibt:

$$\frac{du_{12}}{dv_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{12} \cdot \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{12}}{\frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{12}}.$$

Setzen wir hierin noch für  $\partial u/\partial T$ , die spezifische Wärme bei constantem Volumen,  $k$ , und für  $\partial u/\partial v$  den Werth  $T \cdot (\partial P/\partial T) - P$ , so ergibt sich:

$$(12) \quad \frac{du_{12}}{dv_{12}} = T_{12} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{12} - P_{12} + \frac{k_{12} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{12}}{\frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{12}}.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man den Verlauf der Curve (9) experimentell verfolgen, indem man  $T$  oder irgend eine andere geeignete Grösse zur unabhängigen Variablen nimmt.

In gleicher Weise liefert die Gleichung  $M_{12} = 0$  (dampförmige Masse = 0) eine andere Grenze des gesuchten Gültigkeitsbereiches durch die Curve:

$$v = v_{21} \quad u = u_{21},$$

welche durch die zweite Ecke des Fundamentaldreiecks geht und der Gleichung genügt:

$$(13) \quad \frac{du_{21}}{dv_{21}} = T_{12} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{21} - P_{12} + \frac{k_{21} \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{21}}{\frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{21}},$$

wobei berücksichtigt ist, dass  $T_{12} = T_{21}$  und  $P_{12} = P_{21}$ .

Diese beiden Curven sind aber nichts anderes als Zweige einer und derselben Curve, da sie für den kritischen Punkt:

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

in einander übergehen. Durch diese Bedingung wird nämlich in (4)  $v_{12} = v_{21}$ , sodass für diesen Punkt der dampfförmige Zustand mit dem flüssigen identisch ist. Einige Werthe für den kritischen Zustand sind:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{12} = \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{21} = -0 \text{ von der 2. Ordnung,}$$

$$\frac{dT_{12}}{dv_{12}} = -0 \text{ und } \frac{dT_{12}}{dv_{21}} = +0 \text{ von der 1. Ordnung,}$$

$$\frac{dP_{12}}{dT_{12}} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{12} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{21} > 0, \quad \frac{du_{12}}{dv_{12}} = \frac{du_{21}}{dv_{21}} = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_{12} = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_{21} > 0.$$

Wir können daher beide Curvenäste unter dem gemeinsamen Namen Verdampfungcurve zusammenfassen. Dann entspricht jedem Punkt ( $v_{12}$ ,  $u_{12}$ ) auf dem einen Ast ein bestimmter Punkt ( $v_{21}$ ,  $u_{21}$ ) auf dem anderen Ast, insofern beide Punkte die nämliche Temperatur  $T_{12} = T_{21}$ , und den nämlichen Druck  $P_{12} = P_{21}$  bezeichnen. Diese Zuordnung je zweier Punkte auf den beiden Aesten wird bestimmt durch die Gleichungen (4) und ist in der Fig. 2 Taf. VI durch die

1) p. 57 meiner citirten Abhandlung.

Verbindungslinien einiger solcher Punktpaare angedeutet. So entsprechen sich auch die beiden Ecken des Fundamentaldreiecks  $(v_1, u_1)$  und  $(v_2, u_2)$ . Der kritische Punkt entspricht sich selbst.

Vermittelst (4) lassen sich wichtige Relationen zwischen den Eigenschaften zweier solcher zugeordneter Punkte ableiten, so z. B. der Werth der Verdampfungswärme:

$$r_{12} = (u_{12} - u_{21}) + P_{12}(v_{12} - v_{21}) = T_{12} \frac{dP_{12}}{dT_{12}} (v_{12} - v_{21}),$$

woraus auch:

$$(14) \quad \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} = T_{12} \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P_{12}.$$

Ferner die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Volumen:

$$(15) \quad k_{12} - k_{21} = \frac{dr_{12}}{dT_{12}} - \frac{r_{12}}{T_{12}} - T_{12} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{12} \frac{dv_{12}}{dT_{12}} + T_{12} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{21} \frac{dv_{21}}{dT_{12}},$$

und die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck:

$$(16) \quad c_{12} - c_{21} = \frac{dr_{12}}{dT_{12}} - \frac{r_{12}}{T_{12}} + \frac{r_{12}}{v_{12} - v_{21}} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v_{12}}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_{21}}{\partial T} \right)_P \right].$$

Hier bedeutet der Index  $P$ , dass die Differentiation bei constantem Druck zu vollziehen ist.<sup>1)</sup>

Aus dem allgemein gültigen Ausdruck für die Differenz der beiden specifischen Wärmen:

$$c - k = -T \cdot \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)^2}{\frac{\partial P}{\partial v}}$$

folgt ferner, dass für den kritischen Zustand die specifische Wärme bei constantem Druck:

$$c_{12} = c_{21} = \infty$$

1) Aus dieser Gleichung habe ich (p. 53 meiner citirten Abhandlung) die specifische Wärmedes Wasserdampfes bei 100° C. (und 1 Atmosphäre Druck) zu 0,442 berechnet gegenüber dem Regnault'schen Werthe 0,478. G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103, p. 185. 1858, fand (übereinstimmend mit Rankine) für dieselbe Grösse den Werth 0,305, und zwar wesentlich aus der Gleichung  $c_{12} - c_{21} = dr_{12}/dT_{12}$ , welche sich aus der obigen unmittelbar ergibt, wenn man unter Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens gegen das Dampfvolumen das Gay-Lussac'sche Gesetz für das letztere als richtig annimmt, d. h.  $(\partial v_{12}/\partial T)_P = v_{12}/T_{12}$  setzt.

wird, was mit der beobachteten Thatsache übereinstimmt, dass die spezifische Wärme bei constantem Druck jedes Dampfes und jeder Flüssigkeit mit der Annäherung an den kritischen Zustand wächst.

Die gefundene Verdampfungcurve bildet somit die Grenze des Gültigkeitsbereiches derjenigen Classe der zweiten Lösung, welcher die Berührung von Dampf und Flüssigkeit entspricht, und man überzeugt sich leicht aus (5), dass der Gültigkeitsbereich in den von der Curve eingeschlossenen Raum der Ebene fällt. Gleichwohl ist die Curve nur bis zu den Ecken 1 und 2 des Fundamentaldreiecks gezeichnet, weil, wie sich später zeigen wird, die Lösung nur bis dahin das stabile Gleichgewicht angibt. Dieser Raum ist mit (12) bezeichnet.

Ganz analog der Verdampfungcurve ergibt sich nun auch der Verlauf der Schmelzcurve, deren beide Aeste durch die Gleichungen:  $v = v_{23}$ ,  $u = u_{23}$  und  $v = v_{32}$ ,  $u = u_{32}$  dargestellt werden, und der Sublimationscurve, für deren Aeste die Gleichungen  $v = v_{31}$ ,  $u = u_{31}$  und  $v = v_{13}$ ,  $u = u_{13}$  gelten. Die erstere Curve geht durch die Ecken 2 und 3, die letztere durch die Ecken 3 und 1 des Fundamentaldreiecks. Die hierdurch abgegrenzten Gültigkeitsbereiche der 2. und 3. Classe der 2. Lösung sind in der Fig. 2 Taf. VI mit (23) und mit (31) bezeichnet. Da sämtliche für die Verdampfungcurve abgeleiteten Gleichungen auch hier, nur mit entsprechender Vertauschung der Indices, gelten, braucht hier nichts von dem oben Gesagten wiederholt zu werden, nur über den kritischen Zustand sei einiges bemerkt. Theoretisch genommen, hat jede Substanz drei kritische Punkte, in welchen je zwei Aggregatzustände identisch werden; es sind dies die Vereinigungspunkte der beiden Aeste der Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationscurve. Sie werden alle drei gefunden durch die Gleichungen  $\partial P / \partial v = 0$  und  $\partial^2 P / \partial v^2 = 0$ , und es entsprechen ihnen je ein Werth der kritischen Temperatur, des kritischen Druckes und des kritischen Volumens.

Damit ist nicht gesagt, dass jeder kritische Punkt auch immer einen stabilen Gleichgewichtszustand der Substanz

darstellt; so z. B. liegt der kritische Punkt der Sublimationscurve wohl für jede Substanz in dem Gültigkeitsbereich einer anderen Lösung, da die beiden Aeste der Sublimationscurve bei ihrem Austritt aus dem Fundamentaldreieck divergiren. Dagegen bezeichnet der auf der Schmelzcurve gelegene kritische Punkt ohne Zweifel für viele Substanzen einen stabilen, also der Beobachtung zugänglichen Zustand. Dies zeigt sich z. B. als sehr wahrscheinlich für Wasser, wenn man hierfür die Aenderung der Schmelzwärme  $r_{23}$  mit der Schmelztemperatur  $T_{23}$  berechnet. Die Gleichung (16) lautet nämlich, auf die Schmelzcurve angewandt:

$$c_{23} - c_{32} = \frac{dr_{23}}{dT_{23}} - \frac{r_{23}}{T_{23}} + \frac{r_{23}}{v_{23} - v_{32}} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v_{23}}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_{32}}{\partial T} \right)_P \right].$$

Hieraus lässt sich  $dr_{23}/dT_{23}$  für die Temperatur  $0^\circ$  C. berechnen. Dann hat man nämlich:

$$T_{23} = 273$$

$$\left. \begin{array}{l} c_{23} = 1 \\ c_{32} = 0,505 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Specifiche Wärme des Wassers und des} \\ \text{Eises bei constantem Druck.} \end{array}$$

Die Wärmemengen sind hier alle auf calorisches Maass bezogen, was in der Gleichung offenbar keine Aenderung verursacht.

$$\left. \begin{array}{l} r_{23} = 80 \\ v_{23} = 1 \\ v_{32} = 1,1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Schmelzwärme des Eises,} \\ \text{Specifiche Volumina von Wasser und Eis,} \\ \text{in Cubikcentimetern und Grammen.} \end{array}$$

$$\left( \frac{\partial v_{23}}{\partial T} \right)_P = -0,00006 \text{ nach Kopp}^1),$$

$$\left( \frac{\partial v_{32}}{\partial T} \right)_P = 0,00011 \text{ nach Brunner}^2) \text{ und Marchand}^3)$$

(Ausdehnung von Wasser und Eis bei Temperaturerhöhung unter constantem Druck.)

Mit Hülfe dieser Werthe ergibt sich:

$$\frac{dr_{23}}{dT_{23}} = 0,65,$$

1) H. Kopp, Pogg. Ann. 72. p. 44. 1847.

2) C. Brunner, Pogg. Ann. 64. p. 113. 1845.

3) R. F. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. 35. p. 255. 1845.



d. h. mit fallender Temperatur sinkt auch die Schmelzwärme, und zwar für  $1^\circ \text{C.}$  um 0,65 Wärmeeinheiten. Würde also dies Verhältniss für tiefere Temperaturen nahezu ungeändert bleiben, so wäre bei etwa  $-120^\circ \text{C.}$   $r_{23} = 0$ , und es wäre dies der kritische Punkt der Schmelzcurve. Für diesen Punkt (dem ein Druck von etwa 15000 Atmosphären entsprechen würde) wäre Wasser und Eis identisch, was man sich durch die Annahme vorstellen kann, dass Wasser gegen diesen Punkt hin immer zäher, dagegen Eis immer weicher wird.<sup>1)</sup>

Nachdem so auch für die 2. Lösung der Gültigkeitsbereich festgestellt ist, ersieht man unmittelbar, dass für alle Punkte  $(v, u)$ , welche ausserhalb der nun abgegrenzten Flächenräume liegen, nur die erste Lösung einen physikalischen Sinn ergibt, woraus folgt, dass für diese Punkte das stabile Gleichgewicht jedenfalls durch die 1. Lösung dargestellt wird. Die entsprechenden Räume sind in der Figur mit (1), (2) und (3) bezeichnet, je nachdem der betreffende Zustand als dampfförmig, flüssig oder fest aufgefasst wird.

Es handelt sich nun um die weitere Frage: Welches ist der stabile Gleichgewichtszustand, der irgend einem gegebenen Werthsystem  $M, v, u$ , also irgend einem Punkte der Ebene entspricht? — Wie schon oben erwähnt, ist unter allen möglichen Zuständen derjenige der gesuchte, dem der absolut grösste Werth der Entropie  $S$  angehört. Da nun jede der drei besprochenen Lösungen einen ganz bestimmten Zustand angibt, so erhalten wir für jedes gegebene Werthensystem  $(M, v, u)$  ebenso viele Werthe der Entropie  $S$ , als Lösungen für dies Werthensystem vorhanden sind. Bezeichnen wir nämlich die der 1., 2., 3. Lösung entsprechenden Werthe der Entropie der Reihe nach mit  $S, S'$  und  $S''$ , so haben wir:

$$(17) \quad S = M \cdot s,$$

$$(18) \quad S' = M_{12} s_{12} + M_{21} s_{21}$$

(als Prototyp der 2. Lösung),

1) Die nämliche Vermuthung ist kürzlich von J. H. Poynting, Phil. Mag. 12. p. 45. 1881 ausgesprochen worden. Vgl. Beibl. 5. p. 772. 1881.

(19)  $S'' = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3$ ,  
 wobei  $s$  immer die Entropie der Masseneinheit (specifische Entropie) des betreffenden Massentheils im betreffenden Zustand bedeutet. Diese Grössen sind vollständig bestimmt durch die gegebenen Werthe  $M$ ,  $v$ ,  $u$ , da die specifische Entropie  $s$  (bis auf eine willkürlich bestimmbare additive Constante) allgemein durch die Gleichung:

$$(20) \quad ds = \frac{du + Pdv}{T}$$

als Function von  $v$  und  $u$  definirt ist, während die Werthe der einzelnen Massentheile aus den Gleichungen der betreffenden Lösung hervorgehen.

Es lässt sich nun nachweisen, dass für jedes beliebige Werthensystem  $(M, v, u)$  stets  $S'' > S' > S$ , vorausgesetzt, dass sämtliche Massentheile positiv sind. Statt der Entropien  $S$ ,  $S'$ ,  $S''$  selber betrachten wir bequemer die entsprechenden mittleren specifischen Entropien:  $S/M = s$ ,  $S'/M = s'$  und  $S''/M = s''$ , weil diese Grössen gar nicht von  $M$ , sondern nur von  $v$  und  $u$  abhängen.

Zur geometrischen Veranschaulichung kann man sich in jedem Punkte  $(v, u)$  der Ebene die entsprechenden Werthe von  $s$ ,  $s'$  und  $s''$  in senkrechter Richtung zu derselben als Strecken aufgetragen denken, wodurch die drei Entropieflächen  $s$ ,  $s'$  und  $s''$  entstehen. Zunächst soll nun gezeigt werden, dass  $s' - s$  stets positiv ist, d. h. dass die Fläche  $s'$  stets oberhalb der Fläche  $s$  liegt.

Während sich  $s$  direct aus der Gleichung (20) ergibt, hat man für die Bestimmung des Werthes von  $s'$  durch  $v$  und  $u$ : Aus (18)

$$(21) \quad Ms' = M_{12} s_{12} + M_{21} s_{21},$$

wobei die Gleichungen (4) gelten:

$$(22) \quad T_{12} = T_{21}, \quad P_{12} = P_{21}, \quad \int_{v_{21}}^{v_{12}} P \partial v = P_{12} (v_{12} - v_{21}).$$

Die letzte Gleichung kann auch ersetzt werden durch<sup>1)</sup>:

$$(23) \quad s_{12} - s_{21} = \frac{(u_{12} - u_{21}) + P_{12} (v_{12} - v_{21})}{T_{12}}.$$

1) p. 39 meiner citirten Abhandlung.

Ferner:

$$(24) \quad \begin{cases} M_{12} + M_{21} = M, & M_{12}v_{12} + M_{21}v_{21} = Mv, \\ M_{12}u_{12} + M_{21}u_{21} = Mu. \end{cases}$$

Durch diese Gleichungen wird  $s'$  als von  $v$  und  $u$  allein abhängig dargestellt und so die Fläche  $s'$  bestimmt, die in drei Blätter zerfällt, entsprechend den drei paarweisen Combinationen der drei Aggregatzustände. Wir beziehen uns im Folgenden zunächst auf die Verbindung von Dampf und Flüssigkeit.

Was nun die gegenseitige Lage der beiden Flächen  $s$  und  $s'$  anbelangt, so lässt sich leicht erkennen, dass dieselben eine Curve gemeinsam haben, deren Projection auf die  $(vu)$ -Ebene die Verdampfungcurve ist. Denn für irgend einen Punkt der Verdampfungcurve:  $v = v_{12}$ ,  $u = u_{12}$  hat man für die 1. Fläche:  $s = s_{12}$  (selbstverständlich) und für die 2. Fläche zunächst aus (24):

$$(25) \quad M_{21} = 0, \quad M_{12} = M,$$

also aus (21):  $s' = s_{12}$ .

In der That fallen ja für die Punkte der Verdampfungcurve die 1. und 2. Lösung zusammen. Die Schnittcurve der Flächen  $s$  und  $s'$  wird dargestellt durch die Gleichungen:

$$v = v_{12} \quad u = u_{12} \quad s = s_{12},$$

wobei  $v$ ,  $u$ ,  $s$  die drei veränderlichen rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes im Raume darstellen.  $v_{12}$ ,  $u_{12}$ ,  $s_{12}$  hängen ab von einem variablen Parameter (z. B. der Temperatur  $T_{12} = T_{21}$ ). Diese Curve geht auch durch den Punkt  $(v_1, u_1, s_1)$ , welcher der Ecke 1 des Fundamentaldreiecks entspricht.

Ein anderer Ast dieser Raumcurve ist gegeben durch die Gleichungen:

$$v = v_{21} \quad u = u_{21} \quad s = s_{21}.$$

Beide Aeste treffen sich in einem Punkte, der den kritischen Punkt zur Projection hat. Jedem Punkte des einen Astes ist ein bestimmter Punkt des anderen zugeordnet, insofern beiden die nämliche Temperatur  $T_{12} = T_{21}$ , und der nämliche Druck  $P_{12} = P_{21}$  entspricht. So ist dem Punkte  $(v_1, u_1, s_1)$  des ersten Astes der Punkt  $(v_2, u_2, s_2)$  des zweiten zugeord-

net. Ferner ist ersichtlich, dass die Fläche  $s'$  aus lauter Geraden besteht, und dass sie developpabel ist. Das erstere geht hervor aus der Betrachtung eines Punktes, dessen Coordinaten von der Form sind:

$$v = \frac{\lambda v_{12} + \mu v_{21}}{\lambda + \mu}, \quad u = \frac{\lambda u_{12} + \mu u_{21}}{\lambda + \mu}, \quad s = \frac{\lambda s_{12} + \mu s_{21}}{\lambda + \mu}.$$

Für alle beliebigen positiven Werthe von  $\lambda$  und  $\mu$  erhält man hieraus alle Punkte der geradlinigen Strecke, welche die beiden zugeordneten Punkte  $(v_{12}, u_{12}, s_{12})$  und  $(v_{21}, u_{21}, s_{21})$  verbindet. Diese Gerade liegt offenbar ganz auf der Fläche  $s'$ , weil für jedes beliebige  $\lambda$  und  $\mu$  die entsprechenden Werthe von  $v, u, s$  die Gleichungen (24) und (21) befriedigen, indem jedesmal  $M_{12} = \lambda$  und  $M_{21} = \mu$  wird. Also wird die Fläche  $s'$  gebildet von den geradlinigen Strecken, welche je zwei zugeordnete Punkte der Schnittcurve der Flächen  $s$  und  $s'$  verbinden. Eine solche Gerade der Fläche ist auch die Verbindungslinie der Punkte  $(v_1, u_1, s_1)$  und  $(v_2, u_2, s_2)$ , deren Projection die Seite (12) des Fundamentaldreiecks ist. Für den kritischen Punkt zieht sich diese Strecke auf einen Punkt zusammen, und hier erreicht die Fläche  $s'$  ihr Ende. Analog verhält es sich mit den beiden anderen Blättern der Fläche: das eine enthält die Verbindungslinie der Punkte  $(v_2, u_2, s_2)$  und  $(v_3, u_3, s_3)$ , das andere die der Punkte  $(v_3, u_3, s_3)$  und  $(v_1, u_1, s_1)$ .

Die Abwickelbarkeit der Fläche  $s'$  ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung der Gleichung einer Tangentialebene dieser Fläche:

$$P_{12}(v - v_{12}) + (u - u_{12}) - T_{12}(s - s_{12}) = 0,$$

worin  $v, u, s$  die veränderlichen Raumcoordinaten bedeuten. Diese Ebene, welche für eine bestimmte Temperatur  $T_{12}$  eine ganz bestimmte ist, enthält erstens die zugeordneten Punkte  $(v_{12}, u_{12}, s_{12})$  und  $(v_{21}, u_{21}, s_{21})$ , den letzteren vermöge der Gleichung (23), also auch ihre Verbindungslinie, und zweitens die unendlich benachbarten zugeordneten Punkte mit den Coordinaten:

$$\begin{array}{lll} v_{12} + dv_{12}, & u_{12} + du_{12}, & s_{12} + ds_{12} \quad \text{und} \quad v_{21} + dv_{21}, \\ & u_{21} + du_{21}, & s_{21} + ds_{21}, \end{array}$$

wie aus (20) folgt, also auch ihre Verbindungslinie. Mithin liegen zwei benachbarte Erzeugende der Fläche in einer Ebene, und die Fläche ist developpabel.

Zur Feststellung des Werthes von  $(s' - s)$  möge die Aenderung untersucht werden, welche diese Differenz dadurch erleidet, dass man von einem beliebigen Punkt  $(v, u)$  der Zeichnungsebene zu einem beliebigen, unendlich benachbarten  $(v + \delta v, u + \delta u)$  übergeht. Dabei lassen wir  $M$  constant, was der Allgemeinheit keinen Eintrag thut, weil  $s$  und  $s'$  nur von  $v$  und  $u$  abhängen.

Nun haben wir nach (21):

$$(26) \quad M \delta s' = M_{12} \delta s_{12} + M_{21} \delta s_{21} + s_{12} \delta M_{12} + s_{21} \delta M_{21}, \quad \text{also:}$$

$$(27) \quad M \delta (s' - s) = M_{12} \delta s_{12} + M_{21} \delta s_{21} + s_{12} \delta M_{12} + s_{21} \delta M_{21} - M \delta s.$$

Hierbei gelten aber stets die Bedingungen: Aus (20):

$$(28) \quad \delta s = \frac{\delta u + P \delta v}{T}.$$

$$\text{Aus (22):} \quad \delta T_{12} = \delta T_{21}, \quad \delta P_{12} = \delta P_{21}. \quad \text{Aus (23):}$$

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta s_{12} - \delta s_{21} &= \frac{(\delta u_{12} - \delta u_{21}) + P_{12}(\delta v_{12} - \delta v_{21})}{T_{12}} + \frac{(v_{12} - v_{21}) \delta P_{12}}{T_{12}} \\ &\quad - \frac{(u_{12} - u_{21}) + P_{12}(v_{12} - v_{21})}{T_{12}^2} \cdot \delta T_{12}, \end{aligned} \right.$$

oder, wenn man berücksichtigt, dass nach (20):

$$(30) \quad \delta s_{12} = \frac{\delta u_{12} + P_{12} \delta v_{12}}{T_{12}}, \quad \delta s_{21} = \frac{\delta u_{21} + P_{12} \delta v_{21}}{T_{12}},$$

$$(31) \quad \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} = T_{12} \frac{\delta P_{12}}{\delta T_{12}} - P_{12},$$

vgl. (14). Oder auch nach (23):

$$(s_{12} - s_{21}) \delta T_{12} = (v_{12} - v_{21}) \delta P_{12}.$$

Ferner aus (24):

$$(32) \quad \delta M_{12} + \delta M_{21} = 0.$$

$$(33) \quad M_{12} \delta v_{12} + M_{21} \delta v_{21} + v_{12} \delta M_{12} + v_{21} \delta M_{21} = M \delta v.$$

$$(34) \quad M_{12} \delta u_{12} + M_{21} \delta u_{21} + u_{12} \delta M_{12} + u_{21} \delta M_{21} = M \delta u.$$

Diese Gleichungen genügen, um die Function  $\delta(s' - s)$  auf die unabhängigen Variationen  $\delta v$  und  $\delta u$  zurückzuführen. Denn multiplicirt man (33) mit  $P_{12}$ , addirt dazu (34) und dividirt dann durch  $T_{12}$ , so erhält man unter Berücksichtigung von (32), (30) und (23):

$$(35) \quad M_{12} \delta s_{12} + M_{21} \delta s_{21} + (s_{12} - s_{21}) \delta M_{12} = M \cdot \frac{\delta u + P_{12} \delta v}{T_{12}},$$

also nach (26):

$$(36) \quad \delta s' = \frac{\delta u + P_{12} \delta v}{T_{12}}.$$

Dies in (27) eingesetzt und  $\delta s$  durch (28) ausgedrückt ergibt den gesuchten Werth:

$$(37) \quad \delta(s' - s) = \left( \frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T} \right) \delta u + \left( \frac{P_{12}}{T_{12}} - \frac{P}{T} \right) \delta v.$$

Betrachten wir nun den Verlauf der Flächen  $s$  und  $s'$  in der Umgebung ihrer Schnittpunkte, so ist aus (37) unmittelbar ersichtlich, dass sie sich längs dieser ganzen Curve berühren. Denn für irgend einen Punkt der Verdampfungscurve:  $v = v_{12}$ ,  $u = u_{12}$ , dem nach (25) ein gemeinsamer Punkt beider Flächen entspricht, erhalten wir natürlich auch:

$$(38) \quad T = T_{12}, \quad P = P_{12},$$

und somit  $\delta(s' - s) = 0$ .

Um nun das Verhalten der beiden Flächen an diesen Berührungsstellen des näheren zu prüfen, variiren wir die Gleichung (37) noch einmal und wenden sie dann abermals auf dieselben Stellen an.

Wir erhalten allgemein aus (37):

$$\begin{aligned} \delta^2(s' - s) = \delta u \cdot \left( -\frac{\delta T_{12}}{T_{12}^2} + \frac{\delta T}{T^2} \right) + \delta v \cdot \left( \frac{\delta P_{12}}{T_{12}} - \frac{P_{12} \delta T_{12}}{T_{12}^2} - \frac{\delta P}{T} \right. \\ \left. + \frac{P \delta T}{T^2} \right) + \delta^2 u \cdot \left( \frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T} \right) + \delta^2 v \cdot \left( \frac{P_{12}}{T_{12}} - \frac{P}{T} \right). \end{aligned}$$

Dies ergibt für die Berührungspunkte der beiden Flächen nach (38):

$$T^2 \delta^2(s' - s) = \delta u \cdot (-\delta T_{12} + \delta T) + \delta v \cdot (T \delta P_{12} - P \delta T_{12} - T \delta P + P \delta T),$$

oder mit Hülfe von (28):

$$(39) \quad T \delta^2(s' - s) = (\delta T - \delta T_{12}) \delta s + (\delta P_{12} - \delta P) \delta v.$$

Dieser Ausdruck lässt sich nun durch geeignete Umgestaltung als ein wesentlich positiver erkennen. Wir reduciren nämlich alle in ihm vorkommenden Variationen auf die beiden einzigen:  $\delta T$  und  $\delta v$ , indem wir setzen:

$$\delta s = \frac{k}{T} \delta T + \frac{\partial P}{\partial T} \delta v,$$

( $k = \partial u / \partial T$  die spezifische Wärme bei constantem Volumen):

$$(40) \quad \delta P = \frac{\partial P}{\partial T} \delta T + \frac{\partial P}{\partial v} \delta v, \quad \delta P_{12} = \frac{dP_{12}}{dT_{12}} \delta T_{12}.$$

Es erübrigt nun noch,  $\delta T_{12}$  durch  $\delta T$  und  $\delta v$  auszu-  
drücken. Dies geschieht durch die Gleichungen (32), (33)  
und (34), welche mit Berücksichtigung der hier eintretenden  
Vereinfachung (25) die Bedingung liefern:

$$\frac{\delta u_{12} - \delta u}{u_{12} - u_{21}} = \frac{\delta v_{12} - \delta v}{v_{12} - v_{21}},$$

oder nach (14):

$$(41) \quad \delta u_{12} - \delta u = (\delta v_{12} - \delta v) \cdot \left( T \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P \right).$$

Setzt man hierin:

$$(42) \quad \delta u_{12} = \frac{du_{12}}{dT_{12}} \delta T_{12}, \quad \text{und:}$$

$$(43) \quad \delta v_{12} = \frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta T_{12}$$

so ergibt sich:

$$\delta T_{12} = \frac{\delta u - \left( T \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P \right) \delta v}{\frac{du_{12}}{dT_{12}} - \left( T \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P \right) \frac{dv_{12}}{dT_{12}}},$$

wodurch  $\delta T_{12}$  auf  $\delta u$  und  $\delta v$ , also mittelst:  $\delta u = k \delta T + (\partial u / \partial v) \delta v$   
auch auf  $\delta T$  und  $\delta v$  zurückgeführt ist. Die Werthe von  
 $du_{12}/dT_{12}$  und  $dv_{12}/dT_{12}$  ergeben sich aus (11) und (12), wo-  
bei man zu bedenken hat, dass in dem betrachteten Falle:

$$k_{12} = k, \quad \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{12} = \frac{\partial P}{\partial v}, \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{12} = \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Diese Werthe, in (39) eingesetzt, ergeben nun nach gehöriger  
Reduction:

$$(44) \quad \delta^2(s' - s) = \frac{k \cdot \left[ \left( \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \frac{\partial P}{\partial T} \right) \delta T - \frac{\partial P}{\partial v} \delta v \right]^2}{T \cdot \left[ T \left( \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \frac{\partial P}{\partial T} \right)^2 - k \frac{\partial P}{\partial v} \right]}.$$

Dieser Ausdruck ist wesentlich positiv, da  $k$  seiner physi-  
kalischen Bedeutung nach stets positiv, und  $\partial P / \partial v$  für jeden  
Gleichgewichtszustand wesentlich negativ ist. Ein Grenzfall  
tritt ein, wenn:

$$\frac{\delta v}{\delta T} = \frac{\frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \frac{\partial P}{\partial T}}{\frac{\partial P}{\partial v}},$$

genommen wird; dann wird  $\delta^2(s' - s) = 0$ . Dann ist aber nach (11)  $\delta v / \delta T = dv_{12} / dT_{12}$ , d. h. in diesem Falle findet die Verdrückung  $(\delta T, \delta v)$  in der Richtung der Berührungcurve beider Flächen statt, und es ist selbstverständlich, dass dann  $s' = s$  bleibt.

Hieraus folgt, dass die Fläche  $s'$  sich in der Umgebung aller Berührungsstellen mit der Fläche  $s$  über dieselbe erhebt, mithin dass  $s' - s$  stets  $> 0$ , und dadurch ist bewiesen, dass die zweite Lösung innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches, also in den Räumen (12), (23) und (31) der Figur, stets das stabile Gleichgewicht darstellt.

Auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass die dritte Lösung innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches den Vorzug vor der zweiten hat. Sind  $v$  und  $u$  gegeben, so berechnet sich der dieser Lösung entsprechende Werth der mittleren specifischen Entropie  $s''$  eindeutig aus folgenden Gleichungen:

$$(45) \quad Ms'' = M_1s_1 + M_2s_2 + M_3s_3, \quad \text{wobei:}$$

$$(46) \quad \begin{cases} M_1 + M_2 + M_3 = M \\ M_1v_1 + M_2v_2 + M_3v_3 = Mv \\ M_1u_1 + M_2u_2 + M_3u_3 = Mu. \end{cases}$$

Die Grössen  $v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3$ , also auch  $s_1, s_2, s_3$  haben ganz bestimmte Zahlenwerthe, die sich aus den Gleichungen (6) ergeben. Aus denselben folgt auch, analog (23):

$$(47) \quad \begin{cases} s_1 - s_2 = \frac{(u_1 - u_2) + P_1(v_1 - v_2)}{T_1} \\ s_2 - s_3 = \frac{(u_2 - v_3) + P_1(v_2 - v_3)}{T_1} \\ s_3 - s_1 = \frac{(u_3 - u_1) + P_1(v_3 - v_1)}{T_1}. \end{cases}$$

Zunächst ist ersichtlich, dass die Fläche  $s''$  nichts anderes ist als das ebene Dreieck, welches gebildet wird von den Punkten:  $(v_1, u_1, s_1), (v_2, u_2, s_2)$  und  $(v_3, u_3, s_3)$ , deren Projectionen auf die  $(vu)$ -Ebene die Ecken des Fundamentaldreiecks sind. Denn jeder Punkt mit den Coordinaten:

$$(48) \quad \begin{cases} v = \frac{\lambda v_1 + \mu v_2 + \nu v_3}{\lambda + \mu + \nu}, & u = \frac{\lambda u_1 + \mu u_2 + \nu u_3}{\lambda + \mu + \nu}, \\ s = \frac{\lambda s_1 + \mu s_2 + \nu s_3}{\lambda + \mu + \nu}, \end{cases}$$



wobei  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  beliebige positive Werthe haben, befriedigt die Gleichungen (45) und (46), da man nur  $M_1 = \lambda$ ,  $M_2 = \mu$ ,  $M_3 = \nu$  zu setzen braucht. Diese Ebene  $s''$  hat mit den drei Blättern der abwickelbaren Fläche  $s'$  die drei geradlinigen Strecken gemeinsam, welche die Punkte  $(v_1, u_1, s_1)$ ,  $(v_2, u_2, s_2)$  und  $(v_3, u_3, s_3)$  verbinden.

In der That: Wird in (48) z. B.  $\nu = 0$  angenommen, so liefern die Gleichungen (46)  $M_3 = 0$ , und die dritte Lösung fällt mit der zweiten zusammen, indem dann:

$$(49) \quad \begin{array}{llll} M_1 = M_{12} & M_2 = M_{21} & v_1 = v_{12} & u_1 = u_{12} \\ v_2 = v_{21} & T_1 = T_{12} & P_1 = P_{12} & \text{etc.,} \end{array}$$

wird. Setzt man ausserdem noch  $\mu = 0$ , so ergibt sich  $v = v_1$ ,  $u = u_1$ , was ein Zusammenfallen aller drei Flächen  $s$ ,  $s'$  und  $s''$  bedeutet. (Im Punkte  $v_1, u_1, s_1$ ).

Zur Untersuchung des Werthes von  $(s'' - s')$  bilden wir nun wieder die Variation  $\delta(s'' - s')$ , die durch  $\delta v$  und  $\delta u$  bestimmt wird. Hierfür ergibt sich zunächst aus (45):

$$(50) \quad M \delta s'' = s_1 \delta M_1 + s_2 \delta M_2 + s_3 \delta M_3,$$

wobei aus (46) die Bedingungen folgen:

$$(51) \quad \delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0.$$

$$(52) \quad v_1 \delta M_1 + v_2 \delta M_2 + v_3 \delta M_3 = M \delta v.$$

$$(53) \quad u_1 \delta M_1 + u_2 \delta M_2 + u_3 \delta M_3 = M \delta u.$$

Die Zurückführung des Ausdrucks (50) auf die unabhängigen Variablen  $\delta v$  und  $\delta u$  geschieht am bequemsten auf folgende Weise: Ersetzt man  $\delta M_3$  vermöge (51) durch  $\delta M_1$  und  $\delta M_2$  in (50), (52) und (53), multiplicirt dann (52) mit  $P_1$ , addirt dazu (53) und dividirt dann durch  $T_1$ , so folgt unter Berücksichtigung von (47):

$$(s_1 - s_3) \delta M_1 + (s_2 - s_3) \delta M_2 = M \cdot \frac{\delta u + P_1 \delta v}{T_1},$$

also aus (50):

$$\delta s'' = \frac{\delta u + P_1 \delta v}{T_1}.$$

Dies, mit (36) verbunden, ergibt die gesuchte Variation:

$$(54) \quad \delta(s'' - s') = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{12}} \right) \delta u + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_{12}}{T_{12}} \right) \delta v$$

wobei die Fläche  $s'$  durch das Blatt (12) vertreten ist. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Ebene  $s''$  das betreffende

Blatt der Fläche  $s'$  in der beiden gemeinsamen Geraden berührt. Denn für irgend einen Punkt dieser Geraden (der Verbindungslinie der Punkte  $v_1, u_1, s_1$  und  $v_2, u_2, s_2$ ) ist nach (49)  $T_1 = T_{12}$  und  $P_1 = P_{12}$ , sodass  $\delta(s'' - s')$  verschwindet. Die Ebene  $s'$  ist also gemeinsame Tangentialebene zu allen drei Blättern der Fläche  $s'$ , und die Berührungscurven sind die drei Geraden, welche das ebene Dreieck  $s''$  begrenzen. Für einen der Berührungspunkte haben wir nun aus (54) durch Variation, da  $T_1$  und  $P_1$  absolute Constante sind:

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}}{T_1^2} \delta u + \left( \frac{P_1 \delta T_{12}}{T_1^2} - \frac{\delta P_{12}}{T_1} \right) \delta v,$$

welcher Ausdruck sich als wesentlich positiv herausstellt.

Zunächst erhält man nämlich mit Rücksicht auf (40):

$$(55) \quad T_1^2 \delta^2(s'' - s') = \delta T_{12} \cdot \left( \delta u - \left[ T_1 \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P_1 \right] \delta v \right).$$

Die Abhängigkeit der Variation  $\delta T_{12}$  von  $\delta v$  und  $\delta u$  folgt aus (32), (33) und (34) durch Elimination der Grössen  $\delta M_{12}$  und  $\delta M_{21}$ :

$$\frac{M_{12} \delta v_{12} + M_{21} \delta v_{21} - M \delta v}{v_{12} - v_{21}} = \frac{M_{12} \delta u_{12} + M_{21} \delta u_{21} - M \delta u}{u_{12} - u_{21}}$$

Hieraus mit Rücksicht auf (14), (42) und (43):

$$M \left[ \delta u - \left( T_1 \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P_1 \right) \delta v \right] = \delta T_{12} \left[ M_{12} \frac{du_{12}}{dT_{12}} + M_{21} \frac{du_{21}}{dT_{12}} - \left( T_1 \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - P_1 \right) \left( M_{12} \frac{dv_{12}}{dT_{12}} + M_{21} \frac{dv_{21}}{dT_{12}} \right) \right].$$

Dieser Ausdruck, in (55) eingesetzt und zugleich die Grössen  $du_{12}/dT_{12}$ ,  $dv_{12}/dT_{12}$ , analog  $du_{21}/dT_{12}$  und  $dv_{21}/dT_{12}$  mittelst (11) und (12) durch ihre Werthe ersetzt, ergibt schliesslich:

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}^2}{M T_1^2} \left\{ M_{12} \left[ k_{12} - \frac{T_1 \left( \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{12} \right)^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{12}} \right] + M_{21} \left[ k_{21} - \frac{T_1 \left( \frac{dP_{12}}{dT_{12}} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{21} \right)^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{21}} \right] \right\}.$$

Diese Grösse ist wesentlich positiv, da sowohl  $M_{12}$  und  $M_{21}$ , als auch  $k_{12}$  und  $k_{21}$  stets positiv, dagegen  $(\partial P / \partial v)_{12}$  und

$(\partial P / \partial v)_{21}$  wesentlich negativ ist. Ein Grenzfall tritt dann ein, wenn man  $\delta T_{12} = 0$  annimmt, d. h. wenn man in der Richtung der Berührungsgraden der Flächen  $s''$  und  $s'$  fortgeht, wie es a priori klar ist. Daraus folgt also, dass die Ebene  $s''$  sich in allen ihren Punkten über die Fläche  $s'$  erhebt, mithin dass  $(s'' - s')$  niemals negativ wird, und damit ist bewiesen, dass die 3. Lösung innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches, also innerhalb des Fundamentaldreiecks der Substanz: (123) das stabile Gleichgewicht darstellt.

Wir sind nun im Stande, die oben betreffs des stabilen Gleichgewichts gestellte Frage allgemein zu beantworten: Ist die Gesamtmasse  $M$ , das Gesamtvolumen  $V$  und die Gesamtenergie  $U$  eines Körpers gegeben, so wird der entsprechende stabile Gleichgewichtszustand bestimmt durch die Lage des Punktes, dem die Coordinaten  $v = V/M$ ,  $u = U/M$  angehören.

Fällt nämlich erstens dieser Punkt in einen der Räume (1), (2), (3) der Figur, so verhält sich der Körper ganz homogen, im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustand. Fällt der Punkt zweitens in einen der Räume (12), (23), (31), so zerfällt der Körper in zwei verschiedene Aggregatformen, wie sie durch die Indices des betreffenden Bereiches angegeben werden. Hierdurch ist aber auch sowohl die gemeinsame Temperatur, als auch die Grössen der einzelnen Massentheile der beiden Aggregatformen vollständig bestimmt. Denn nach (5) liegt der Punkt  $(v, u)$  auf der Verbindungslinie zweier zugeordneter Punkte der Curve, welche den betreffenden Raum umgrenzt; man ziehe also durch den Punkt  $(v, u)$  diejenige Gerade, welche aus den beiden Aesten jener Curve zwei zugeordnete Punkte ausschneidet. Diese beiden Punkte geben die Beschaffenheit der beiden Aggregatformen an, in die sich der Körper spaltet; sie haben natürlich gleiche Temperatur und gleichen Druck. Die Grössen der Massentheile selber ergeben sich ebenfalls aus (5): ihr Quotient ist gleich dem Verhältniss, in welchem der Punkt  $(v, u)$  die Verbindungsstrecke der beiden zugeordneten Punkte theilt.

Wenn der Punkt drittens in den Raum des Fundamentaldreiecks (123) hineinfällt, wird das stabile Gleichgewicht durch eine

Vereinigung aller drei Aggregatformen dargestellt, die sich in der Fundamentaltemperatur und unter dem Fundamentaldruck befinden. Es bleibt dann nur noch übrig, die Massen der einzelnen verschiedenartigen Theile des Körpers zu bestimmen, und dies geschieht durch die Gleichungen (7), aus denen hervorgeht, dass die Massentheile sich verhalten wie die Flächen der Dreiecke, welche der Punkt  $(v, u)$  mit den drei Seiten des Fundamentaldreiecks bildet.

So kann man in jedem Falle die Bestimmungsstücke des stabilen Gleichgewichts finden, vorausgesetzt, dass das Fundamentaldreieck und die Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationscurve für den betreffenden Körper gezeichnet sind. Zur besseren Uebersicht der obwaltenden Verhältnisse könnte man der Figur noch diejenigen Curven beifügen, welche Stellen gleicher Temperatur oder gleichen Druckes miteinander verbinden. Dann erhält man z. B. für Wasser das Resultat, dass Eis im stabilen Gleichgewicht unter keinerlei Umständen eine höhere Temperatur als die Fundamentaltemperatur ( $0,0078^\circ\text{C}$ .) annehmen kann, also auch nicht, wenn der Druck noch so sehr erniedrigt werden sollte, während flüssiges Wasser bei geeigneter Behandlung in beliebig hohe und tiefe Temperaturen gebracht werden kann, ohne zu verdampfen oder zu gefrieren.

Aus dem Obigen lässt sich auch die Frage direct beantworten, welche Zustände ein Körper durchmacht, wenn man ihn einer Anzahl von bestimmten äusseren Veränderungen der Reihe nach unterwirft. So z. B. erfährt man das Verhalten eines Körpers mit der Masse  $M$ , der bei constantem Gesamtvolumen  $V$  abgekühlt oder erwärmt wird, durch die Betrachtung der Geraden  $v = V/M$ , einer Parallelen zur Ordinatenaxe. Die Flächenräume nämlich, welche diese Gerade durchschneidet, geben an, welche Zustände der Körper in diesem Falle durchmacht, also z. B. ob er im Laufe des Processes schmilzt, oder ob er direct sublimirt u. s. w.

Alle im Vorhergehenden ausgesprochenen Sätze sind strenge Folgerungen aus dem einen Satz, dass das stabile Gleichgewicht dem Maximum der Entropie entspricht, und

dieser Satz wiederum folgt aus dem allgemeineren, dass durch jeden Naturprocess die Summe der Entropien aller an demselben beteiligten Körper vergrößert wird. Auf die Erscheinungen der Wärme angewendet, bildet dies Gesetz den allgemeinsten Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie und ist für diesen Fall von mir ausführlich bewiesen worden.<sup>1)</sup> Indess entspricht ihm unzweifelhaft ein weit allgemeineres, alle Naturvorgänge umfassendes Gesetz. Es gibt in der Natur eine Function (wir können für dieselbe die Clausius'sche Bezeichnung Entropie beibehalten), welche beständig im Zunehmen begriffen ist, in der Art, dass am Ende eines jeden Naturprocesses die Summe der Entropien sämtlicher an diesem Process beteiligten Körper grösser ist, als sie am Anfang war. Dabei ist die Entropie als durch den Zustand eines Körpers (Inbegriff der Lagen und der Geschwindigkeiten aller seiner Theile) vollkommen gegeben anzusehen. So bedingt jeder chemische (Verbindungs- oder Zersetzungs-) Process, jede electricische Entladung ein Wachsthum der Entropie. Einen Grenzfall bilden diejenigen Processe, für welche die Entropie im Endzustand gleich der im Anfangszustand ist, zu ihnen gehören z. B. die direct umkehrbaren Processe. Diese Art von Processen (die ich neutrale Processe genannt habe) kommt aber nicht wirklich vor, sondern ist nur als ideal aufzufassen.

Hieraus nun ergibt sich die allgemeinste Bedingung für das stabile Gleichgewicht eines Systems von Körpern, das ganz beliebigen äusseren Bedingungen unterworfen ist; denn nach dem obigen Satze ist klar, dass in der Natur dann keine Zustandsänderung mehr stattfinden kann, wenn das System den grössten Werth der Entropie erreicht hat, der unter den gegebenen Bedingungen möglich ist. Das Maximum der Entropie bezeichnet also den stabilen Gleichgewichtszustand, und hierdurch ist ein Mittel gegeben, um die Untersuchung von Gleichgewichtsbedingungen jedweder Art auf eine allgemeine rationelle Grundlage zu basiren. Es unterliegt keinem Zweifel, dass z. B. für die Feststellung chemischer Gleichge-

1) M. Planck, Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. München, Th. Ackermann. 1879.

wichtszustände sich dies Princip von derselben Fruchtbarkeit erweisen wird, wie für die oben behandelten physikalischen Zustände.<sup>1)</sup> Auch für die Auffindung der Gleichgewichtsbedingungen physikalischer Gemenge wird diese Untersuchungsmethode von wesentlicher Bedeutung sein, möge es sich nun um Diffusion von Gasen oder von Flüssigkeiten unter sich, oder um Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten oder feste Körper, oder endlich um Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten oder Gasen handeln. In jedem dieser Fälle wird durch die Bedingungen des Maximums der Entropie festgestellt, in wieviel verschiedenartige Bestandtheile ein solches Gemenge zerfällt, und welches das Mischungsverhältniss eines jeden dieser Bestandtheile ist.

Im allgemeinen wird der Fall eintreten, dass bei gewissen äusseren Bedingungen mehrere relative Maxima der Entropie möglich sind. Dann entspricht jedes relative Maximum, welches nicht das absolute ist, einem labilen Gleichgewichtszustand, während das absolute Maximum allein das stabile Gleichgewicht angibt. Hierbei ist der Begriff des labilen Gleichgewichts so aufzufassen, dass in einem Körper, der sich im labilen Gleichgewicht befindet, eine beliebig kleine (aber geeignete) Aenderung in den äusseren Bedingungen eine endliche Zustandsänderung zur Folge haben kann. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, befindet sich z. B. ein Knallgasgemenge nur im labilen Gleichgewicht, weil die Hinzufügung einer geeigneten, aber beliebig kleinen Menge Energie (z. B. eines electrischen Funkens, dessen Energie im Vergleich zu der des Gemenges verschwindend klein sein kann) eine endliche Zustandsänderung, also einen Uebergang zu einem Zustand grösserer Entropie, zur Folge hat. Von diesem Standpunkt aus sind auch alle Erscheinungen der Allotropie und der Isomerie aufzufassen.

Zum Schlusse möchte ich hier noch auf eine allerdings schon bekannte Thatsache ausdrücklich hinweisen. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, consequent durch-

1) Der Anfang hierzu ist bereits von Horstmann, Chem. Ber. 14. p. 1242. 1881 gemacht worden.

geführt, ist unverträglich mit der Annahme endlicher Atome.<sup>1)</sup> Es ist daher vorauszusehen, dass es im Laufe der weiteren Entwicklung der Theorie zu einem Kampfe zwischen diesen beiden Hypothesen kommen wird, der einer von ihnen das Leben kostet. Das Resultat dieses Kampfes jetzt schon mit Bestimmtheit voraussagen zu wollen, wäre allerdings verfrüht, indess scheinen mir augenblicklich verschiedenartige Anzeichen darauf hinzudeuten, dass man trotz der grossen bisherigen Erfolge der atomistischen Theorie sich schliesslich doch noch einmal zu einer Aufgabe derselben und zur Annahme einer continuirlichen Materie wird entschliessen müssen.

München, Dec. 1881.

**VII. Ueber neue electrische Figuren  
und über das Gleiten electrischer Funken;  
von Karl Antolik.**

(Vorgelegt der ungarischen Academie der Wissenschaften.)

Die regelmässigsten Lichtenberg'schen Figuren erhält man auf Glaskolben, die mit warmem Wasser von etwa 60° C. gefüllt werden. Ihre Oberfläche kann nach Belieben positiv oder negativ electrisch gemacht werden, was bei Ebonitplatten oder Harzkuchen durchaus unmöglich ist.

Figuren, die mittelst verschiedenartiger Entladungen hervorgebracht werden. — Alle nachfolgende Versuche stellte ich mittelst einer Leydener Flasche von etwa 620 qcm innerer Belegung an.

Setzen wir einen gereinigten und, um nachtheilige Niederschläge zu verhüten, mit heissem Wasser gefüllten Glaskolben auf einen hohen Isolator, etwa auf einen hohen Glascylinder, und berühren ihn mit der Kugel einer sehr schwach mit positiver Electricität geladenen Leydener Flasche, be-

1) Vgl. J. Clerk-Maxwell, Theory of heat. Deutsche Uebersetzung von F. Auerbach, p. 321. 1877, oder die von F. Neesen, p. 373. 1878.



streuen alsdann die electrisirte Stelle mit dem Villarsy'schen Gemenge (Schwefelmennige), so erhalten wir die bekannte positive Figur mit zwei bis drei nur einige Millimeter langen Aestchen. Wiederholen wir denselben Versuch mit negativer Electricität, so entstehen zwei bis drei kaum 0,5—1 mm breite, rothe Scheibchen. — Verstärken wir die Ladung der Flasche so weit, dass bei Annäherung derselben an den Kolben aus mässiger Entfernung ein schwacher Funke überspringen kann, so zeigt positive Electricität ein sehr regelmässiges weisses Scheibchen von 3—4 cm Durchmesser, dessen Rand jedoch immer strahlig ist (Taf. VII Fig. 1). Der eigenthümlich kläffende Ton bei der Entladung dieser Funken verräth, dass dieselben die von H. Riess<sup>1)</sup> entdeckten sogenannten „schwachen Funken“ sind. Die Bildung dieser Figur deutet darauf hin, dass die von der Electrode losgerissenen, als Träger der positiven Electricität dienenden Metalltheilchen in gasförmigem Zustande sein mussten, bevor sie den Kolben erreichten, und erst später sich an der Oberfläche des Kolbens zu kleinen Tröpfchen condensirten, die dann den strahligen Rand der Figur bilden konnten. Durch mechanisch losgerissene und feste Metalltheilchen oder Staub lässt sich diese Figur nicht erklären. Würde die die Electrode umgebende Luft das Scheibchen erzeugen, so müsste es doch schon von seinem Mittelpunkt an mit Strahlen durchfurcht erscheinen, was jedoch nie der Fall ist.

Negative Electricität gibt ein geometrisch vollkommenes, sehr scharf begrenztes, 2—3 cm breites, rothes Scheibchen, Taf. VII Fig. 2, welches mit einem schmalen und staubfreien (neutralen) Ringe umgeben ist. Die Bildung der negativen Figur mag wohl die von der Electrode fortgeschleuderte Luft bewirken, ohne dass zugleich feste oder flüssige Metalltheilchen fortgeschleudert würden. Wir werden jedoch später sehen, dass hinlänglich starke negative Funken Metalltheilchen von der Electrode abreißen. Am

1) Riess, Abhandl. über die Lehre von der Reibungselectricität, p. 114. 1879.



allerwahrscheinlichsten ist es, dass auch bei kleinen negativen Funken Metaldämpfe und Luft eine Rolle spielen.<sup>1)</sup>

Nur auf die eben beschriebene Weise ist es möglich, die Lichtenberg'schen Figuren ganz rein hervorzubringen, ohne dass man also auf den positiven Figuren Spuren von Mennige und auf den negativen Spuren von Schwefelpulver findet, was auf Ebonitplatten oder Harzkuchen, wie es auch Hr. Riess<sup>2)</sup> behauptet, nie möglich ist.

Vorliegende Versuche beweisen zugleich, dass es nicht unumgänglich nothwendig ist Halbleiter als Electroden anzuwenden, wie es nach den Herren Reitlinger und Wächter (l. c.) erforderlich ist, um scheibenförmige, positive Figuren zu erhalten.

Laden wir endlich die Leydener Flasche mit positiver Electricität bis zur Ausstrahlung und nähern sie schnell dem isolirten Glaskolben, so springen schon von weitem auf diesen electrische, knisternde Funken über. Nach der Bestäubung finden wir auf der electrisirten Stelle eine Menge kleiner, ziemlich unregelmässig zerstreuter Sternchen. Diese Erscheinung ist erklärbar, wenn wir annehmen, dass die Metaldämpfe, bevor sie den Kolben erreichen, sich zu Tröpfchen condensiren, was wegen der grösseren Distanz der Electrode gerechtfertigt erscheint.

Negative Electricität lässt unter gleichen Umständen auf dem Kolben nur einen röthlichen Schein ohne bestimmte Begrenzung zurück.

Beiderlei Figuren ändern sich auffallend bei stärkerer Ladung der Leydener Flasche, wenn wir das Wasser des Glaskolbens mittelst einer Metallkette leitend mit der Erde verbinden. Die positive Figur wächst schnell und bedeckt oft die Hälfte eines 2 l grossen Kolbens; ihre grossen Aeste schwellen sehr stark an und haben wurzelförmige Verzweigungen.

Die negative Figur theilt sich unter gleichen Bedingungen in zwei oder auch mehrere elliptisch gestreckte, in

1) Vgl. G. Wiedemann, Pogg. Ann. 158. p. 36. 1876. Reitlinger u. Wächter, Wien. Ber. 83. p. 677. 1881.

2) Riess, Lehre v. d. Reibungselectr. 2. p. 742.

ihrer Mitte gespaltene und etwa einem Blatte der *ficus elastica* ähnliche Streifen.

Bringen wir an den Kolben eine Nähnadel isolirt an und berühren diese letztere momentan mit der sehr schwach geladenen Flasche, so erscheint nach schnell vollbrachter Bestäubung in der Mitte der negativen Figur ein staubfreier (neutraler) Stern<sup>1)</sup>, dessen Aestchen sehr stark verkrümmt und an ihren Spitzen angeschwollen sind. (Taf. VI Fig. 2). Hierdurch unterscheiden sich die Aestchen dieser staubfreien Sterne von den mehr geraden und spitzig verlaufenden Aesten einer positiven Figur. Säumen wir mit der Bestäubung, so bedeckt sich der Stern mit Schwefelpulver. Berühren wir jedoch vor der Bestäubung die electricisirte Nadel ein-, zwei-, oder auch mehrmals leitend mit der Hand, so entstehen in der Figur ein, zwei oder mehrere concentrische Kreise.

Wiederholen wir den eben gemachten Versuch mit positiver Electricität, so tritt in der strahligen Figur ein staubfreies (neutrales) Scheibchen auf, in dessen Mitte selbst ein kleines Mennigefleckchen zu bemerken ist. Wenn jedoch die Nadel während des Versuchs den Kolben nicht berührte, so fällt das Fleckchen fort. Die Bestäubung muss auch bei diesen Versuchen rasch vor sich gehen, sonst wird das neutrale Scheibchen ganz mit Mennige bedeckt. Nach mehrmaliger Berührung der Nadel entstehen in der Figur ebenfalls concentrische Ringe, ganz wie bei den negativen Figuren.

Entfernen wir die isolirte Nadel vom Kolben immer weiter und verstärken in demselben Maasse die positive Ladung der Flasche, so erreichen wir bald eine Grenze, bei welcher statt der bekannten strahligen Figur eine gleichsam bespritzte, aber doch regelmässige Figur entsteht, die aus lauter kleinen Sternchen, Linien und Punkten zusammengesetzt ist.

Mit der Lupe finden wir an dem dem Mittelpunkte der Figur zugewendeten Ende jeder Linie ein kleines Pünktchen, wogegen das äussere Ende derselben immer zugespitzt erscheint. Die Länge dieser einzelnen Linien

1) Jacobus Schneider, *De figuris electricis*. Bonnae 1840.

übersteigt kaum 2—3 mm; die Anzahl derselben kann nach Umständen einige Tausend betragen.

Schon aus diesen Versuchen geht hervor, dass wir es mit ganz verschiedenen Entladungsarten zu thun haben, und ferner, dass die Bildung der Figuren sowohl durch die in den Leitern entstandenen Rückschläge, als auch durch die in der Luft entgegengesetzte inducirte Electricität sehr beeinflusst wird.

Auf die Uebertragung der negativen Electricität durch Gas-theilchen und andere hierher gehörige Erscheinungen werde ich weiter unten nochmals zurückkommen.

Auf Harz eingeprägte Figuren und eine einfache Umkehrung des Lullin'schen Versuchs. — Lichtenberg'sche Figuren aller Art lassen sich auf erweichtem Harz fixiren, wenn man mit einem zusammengeschmolzenen Gemisch von etwa 100 g Harz, 10 g schwarzem Pech und 1 g Wachs Metallplatten 1—2 mm dick überzieht. Vor dem Erstarren des Harzes leitet man einen schwachen Funken der mit positiver Electricität geladenen Flasche bis zu einem richtig zu wählenden Moment hinauf, und es entsteht eine sehr regelmässige Figur, in deren Mitte ein rundes Fleckchen eingedrückt ist. Aus diesem Fleckchen schießen furchenförmige Strahlen von etwa 0,2 bis 0,5 mm Tiefe radial nach allen Richtungen hin. Das eingedrückte Fleckchen ist immer etwas tiefer. Bei Bestäubung dieser Figuren, was sogar nach einigen Stunden geschehen kann, lagert sich der Staub nicht um die Furche, sondern in ihrem Innern. Jedes Aestchen ist ebenso wie bei den gewöhnlichen Figuren gespalten.

Durch schwache negative Funken lassen sich auf dem warmen Harze sehr regelmässige, concave und 4—5 qcm grosse Scheibchen hervorbringen, die an ihrem Rande angeschwollen sind, was deutlich genug beweist, dass auch die negative Electricität aus der Electrode, nicht aber umgekehrt, strömt. Bei schneller Bestäubung bleiben die Figuren staubfrei, geschieht aber die Bestäubung auch nur nach einigen Sekunden, so bleibt auf den Figuren eine Mennigeschicht haften, die in ihrer Mitte viel dicker ist als an ihren Rändern.

Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung liegt wohl darin, dass die auf das Harz übergeströmte negative Electricität in ihrer Umgebung (namentlich Luft) positive und negative Electricität vertheilt und somit, die positive Electricität an sich ziehend, neutralisirt wird, während die vertheilte und von der Figur abgestossene negative Electricität den der Figur sich nähernden, negativ electrischen Schwefelstaub abstösst und zugleich die positive Mennige neutralisirt. Bei positiven Figuren können wir diese Erscheinung ebenfalls beobachten, indess weniger auffallend, weil die von der positiven Electrode weggerissenen Metaldämpfe bald wieder in ausserordentlich kleine Kügelchen zusammenrinnen, die einzeln auf die Umgebung der Electrode in viel kleinerem Maasse vertheilend wirken, als die von der negativen Electrode weggeschleuderten Luft- und Gastheilchen, welche als die Ueberträgerinnen der negativen Electricität anzusehen sind.

Die Ursache der schnelleren Condensation der Metaldämpfe an der positiven Electrode mag wohl darin liegen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Temperatur daselbst viel niedriger, als an der negativen Electrode ist.

Bei den negativen Figuren tritt noch eine bemerkenswerthe Erscheinung auf. In den negativen Scheibchen nämlich entwickeln sich oft kleine Kegelchen von 0,5—1 mm Höhe, die dafür sprechen, dass die auf der Metallplatte vertheilte positive Electricität durch das weiche Harz sich Bahnen bricht, um mit der auf der Oberfläche der Figur gebliebenen überschüssigen negativen Electricität sich zu vereinigen. Diese Ansicht findet eine Stütze darin, dass die Kegelchen nach der Bestäubung entweder neutral oder mit Schwefelpulver bedeckt sind und somit einen Ueberschuss an positiver Electricität besitzen. Diese Erscheinung scheint dem Lullin'schen Versuche zu widersprechen, allein wir sehen eine analoge Erscheinung auch an den positiven Figuren, wo also von der Metallplatte durch das Harz hindurch die negative Electricität an die Oberfläche der positiven Figur zu gelangen strebt und auf dieser Falten bildet, die entweder staubfrei oder mit Mennige bedeckt sind. Indess kann diese Erscheinung bei den positiven Figuren nur bei Anwendung

starker Funken beobachtet werden. Der Grund des leichteren Durchbrechens der positiven Electricität durch das Harz liegt wahrscheinlich in ihrer grösseren Beweglichkeit. Uebrigens kann der Lullin'sche Versuch sehr leicht umgekehrt werden, was auch schon Hrn. von Waltenhofen<sup>1)</sup>, wenn auch auf andere Art, gelungen ist. Hierzu nehme ich eine Glasscheibe, deren eine Seite mit einer dicken Harzschicht bedeckt ist, und stecke in diese eine warme Nadel als positive Electrode so tief, dass sie das Glas berührt. Auf die andere Seite kommt, einige Centimeter seitwärts, eine zweite Nadel als negative Electrode. Lasse ich alsdann den Funken durchschlagen, so wird die Glastafel immer und mit Leichtigkeit an der positiven Electrode durchbrochen. — Da der in der Umgebung der Electroden (Luft) und in den Leitern entstandene, rückwirkende und entgegengesetzte electriche Strom sowohl bei den Harzfiguren, als auch bei allen anderen, die mittelst stärkerer Funken hervorgebracht werden, eine unausbleibliche Rolle spielt — dies scheint schon Deluc<sup>2)</sup> bekannt gewesen zu sein, — so wollen wir ihn etwas näher ins Auge fassen, und dies umso mehr, als wir ohne seine Beachtung öfters irre geleitet werden könnten.

Im Inneren der negativen Figur entstehen oft neben den weiter oben beschriebenen Kegelchen kleinere und grössere durchfurchte Scheibchen, deren zickzackförmige Aestchen am Rande der Figur zusammenhängen. Ihre Oberfläche ist entweder neutral oder positiv electriche, was durch die Bestäubung entschieden werden kann. Diese Scheibchen tauchen besonders im Inneren der negativen Figur auf, wenn sowohl die Harzplatte als auch die spitzige Electrode gut isolirt ist. Sie entstehen immer später als die negative Figur selbst, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man die mit negativer Electricität geladene Flasche längere Zeit (10—20 Secunden) an die isolirte Metallspitze

1) v. Waltenhofen, Pogg. Ann. 128. p. 589—609. 1866.

2) Deluc, Jahresberichte der k. k. Oberrealschule am Schottenfelde in Wien. p. 18. 1873.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

hält. Man sieht dann während dieser Zeit auf dem weichen Harze nur ein kreisrundes Scheibchen, und erst nach der Entfernung der Flasche treten momentan diese Figuren hervor, gleichsam als wenn sie aus der Luft heruntergefallen wären. Die entgegengesetzt vertheilte Electricität wirkt also deutlich zurück. Wiederholen wir diese Versuche mit positiver Electricität, so entstehen in den positiven Figuren neutrale, oft ovale Scheibchen. Die auf dem Harze sich bildenden Figuren beiderlei Art scheinen so langsam zu entstehen, dass man mit gespannter Aufmerksamkeit die Bewegung der Ausbreitung wahrzunehmen glaubt.

Alle diese beachtenswerthen und sehr anlockenden Versuche führen uns einen Schritt näher zur Erkenntniss der Natur des electrischen Funkens. Soviel können wir mit vollster Ueberzeugung aussagen, dass auf dem heissen Harze keine condensirten Wasserdämpfe zu suchen sind, und dass somit die Erklärung der Bildung Lichtenberg'scher Figuren nicht durch Aufreissung derselben, wie es Hr. Riess<sup>1)</sup> sagt, erklärt werden kann. Diese Behauptung hat übrigens auch schon Hr. von Bezold<sup>2)</sup> und Hr. Reitlinger<sup>3)</sup> ausgesprochen.

Zu starke Funken, die also auf nicht isolirte, aber mit Harz bedeckte Metallplatten überschlagen, geben ausserordentlich complicirte Figuren und stören durch abwechselnde positive und negative Ringe die Erscheinungen.

Figuren, die auf vorher electrisch gemachten Glaskolben entstehen. — Mit warmem Wasser gefüllte Kolben können auf ihrer Oberfläche vorher electrisch gemacht werden, wenn man in sie Metalldrähte setzt, die an ihrem oberen Ende mit genügend grossen Kugeln versehen sind. Leitet man in das Innere eines isolirten Kolbens positive Electricität, so wird auch auf seiner Oberfläche positive Electricität frei, und der Kolben überzieht sich beim Bestäuben mit dem Villarsy'schen Gemenge mit einer vollständig

1) Riess, Lehre v. d. Reibungselectr. 2. § 749.

2) v. Bezold, Pogg. Ann. 144. p. 337 u. 526. 1871.

3) Reitlinger, Jahresber. d. k. k. Oberrealschule am Schottenfelde in Wien, p. 53. 1873.

homogenen Schwefelschicht. Auf den so präparirten Kolben entstehen sehr regelmässige Scheibchen mit scharf begrenzten Rändern von 10—50 mm Durchmesser, wenn wir aus ihnen nach der Bestäubung mit dem Fingerknöchel Funken ziehen. Führen wir den Finger an der Oberfläche des Kolbens hin- und her, so springen mehrere Funken ab, und dann entstehen mehrere grössere oder kleinere, ganze und halbe Scheibchen, die oft mit einer Rose Aehnlichkeit haben, jedoch nicht ganz staubfrei sind. Auf grösseren und stärker electrisirten Kolben kann man diese Scheibchen auch viel grösser herstellen. Sehr bemerkenswerth ist es noch, dass diese Scheibchen auch elliptisch gestreckte Formen annehmen können, wenn man mit einiger Vorsicht den Finger seitwärts und nur in einer Richtung an den Kolben vorbeiführt. Die homogene Fläche und elliptische Gestalt dieser letzteren Figuren beweist, dass die Entladung continuirlich ist und nur langsam vor sich geht, was übrigens bei geringer Aufmerksamkeit leicht beobachtet werden kann. Bestäuben wir die eben entstandenen Figuren nochmals mit dem Villarsy'schen Gemenge, so werden sie roth, was leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass auf die von der freien positiven Electricität entblösten Stellen aus der Umgebung (Finger und Luft) vertheilte negative Electricität strömt.

Wenn wir den Kolben vorher negativ machen, wird er nach der Bestäubung ganz gleichmässig mit Mennige überzogen, auf welcher ziemlich staubfreie Sternchen oder Kränze entstehen.

Die mittelst Leydner Flaschen auf vorher electrisch gemachten Glaskolben hervorgebrachten Lichtenberg'schen Figuren werden in keinem Falle wesentlich modificirt.

Diese Versuche werden aber ausserordentlich interessant, wenn wir vor die isolirten Glaskolben eine feine Metallspitze (Nähnadel) in einer Entfernung von 10—80 cm aufstellen und sie leitend mit der Erde verbinden, ferner aber das Wasser der Kolben mit der einen Hand electrisch machen und mit der anderen zugleich die Bestäubung unter der Spitze ausführen. Es entstehen alsdann auf dem Kolben grosse, staubfreie, scharf begrenzte Scheiben



und Ringe von 5—20 cm Durchmesser, um welche sich fortwährend fünf bis acht neue concentrische Ringe bilden, die positiver Natur sind, wenn die Electrisirung mit positiver Electricität geschah oder negativ, wenn sie mit negativer Electricität ausgeführt wurde.

Wir haben es hier mit strahlender Electricität in freier Luft zu thun, was nicht verwechselt werden kann mit dem sogenannten electrischen Winde oder dem Sprühen der Electricität. Um diese letztere Behauptung nachzuweisen, brauchen wir nur in das Strahlenbündel einen Metalldraht zu stellen, und wir erhalten den entsprechenden Schatten quer im Inneren der Scheiben, was durch bewegte Luft durchaus nicht geschehen könnte.

Es ist mir gelungen, auf grossen Glasscheiben Ringe, die jedoch mit den Kundt'schen Staubkreisen nicht zu verwechseln sind, von 500—600 mm, also über einen halben Meter im Durchmesser, hervorzubringen und diese verschiedenartig zu modificiren. Ueber diesen Gegenstand und auch über die Kundt'schen und Schneider'schen<sup>1)</sup> Ringe werde ich bei einer anderen Gelegenheit referiren.<sup>2)</sup>

Ueber die grössten Figuren und über einige neue Eigenschaften der negativen Electricität. Nachfolgende Versuche können nur auf grossen Glasplatten (von 50—60 cm Durchmesser hervorgebracht werden. Zu diesem Zwecke wird die eine Seite derselben mit Stanniol belegt, die andere aber mit Seife abgewaschen, getrocknet und mit was-

1) Schneider, Jahresber. d. k. k. Oberrealsch. am Schottenfelde in Wien. p. 26. 1873.

2) Soeben lese ich in den Beiblättern der Annalen ein Referat über einige Versuche von Hrn. A. Righi, (Beibl. 5. p. 901. 1881.) die, wenn gleich ganz anderer Art als die meinigen, dennoch denselben Gegenstand betreffen, und bemerke deshalb, dass mir die electriche Strahlung beim gewöhnlichen Luftdrucke — ganz unabhängig von irgend einer Quelle — schon mehr als vor einem Jahre bekannt war, wofür die auf der Pariser Ausstellung ausgestellt gewesenen und jetzt im Laboratoire d. rech. phys. à la Sorbonne befindlichen Figuren, namentlich aber die zwei grossen Ringe (positiv und negativ), von denen der äussere über 30 cm Durchmesser beträgt, genug deutlich sprechen, und was auch aus meiner der ungarischen Academie vorgelegten Arbeit ersichtlich ist.



serfreiem Steinöl abgerieben; zweckmässig erwärmt man die Glastafel vor dem Versuche über einem Ofen.

Ich verbinde das Stanniol der Glasplatte leitend mit der Gasleitung und schiebe vor die andere Seite der Platte zwei isolirte, etwa 25—30 cm voneinander entfernte Metallspitzen senkrecht bis zur Berührung; entlade hierauf die mit positiver Electricität stark geladene Flasche in die Metallspitzen und bestäube die so electrisirten Stellen. Es zeigen sich zwei mächtige Figuren (Taf. VII Fig. 3 positiv und Fig. 4 negativ) nebeneinander, deren einzelne Hauptäste 8—10 cm lang und an ihrer Basis 1—2 cm breit sind. Sie sind gewöhnlich sehr gut entwickelt, und wir finden Eigenthümlichkeiten an ihnen, die wir auf kleinen Figuren vergebens suchen würden. Die positive Figur ist meist etwas grösser, als die negative. Vom Mittelpunkte beider Figuren erstrecken sich meistens neun bis zwölf Hauptäste, nur selten einer mehr oder weniger. Die Hauptäste der positiven Figur spalten sich in mehrere Nebenäste und diese wieder in schmälere und noch kleinere Zweige, bis die letzteren endlich am äusseren Rande der Figur in ganz kleine, zackige und zahllose Strahlen zerfallen. Im Inneren der Hauptäste bemerken wir etwa 1 mm breite und gespaltene Hauptadern, die sich ebenso zu Nebenadern verzweigen, wie ihre Aeste. Das kleine staubfreie Scheibchen im Mittelpunkte der Figur ist eine Folge der aus der Umgebung vertheilten negativen Electricität und entsteht nur deshalb, weil man die Metallspitzen nicht schnell genug zurückziehen kann; bleibt die Metallspitze auch während der Bestäubung an der Glastafel, so wird das Scheibchen viel grösser und überzieht sich mit Mennige. Das kleine Sternchen um den Mittelpunkt ist wieder eine Folge des Rückschlages.

Die negative Figur scheint im ersten Augenblicke einen ganz besonderen Charakter zu haben, bei näherer Betrachtung jedoch stimmt sie in vielem mit der positiven überein. Ihre ganze Oberfläche ist mit Mennige bedeckt, die Zahl der fingerartigen Streifen ist gewöhnlich dieselbe wie die Zahl der in der positiven Figur enthaltenen Aeste. Die Streifen sind kreisförmig gebogen, und ihre Enden laufen oft, was sehr eigenthümlich ist, gegeneinander, als stiessen sie sich nicht gegenseitig ab. Jeder

dieser Streifen ist an seinem Ende abgerundet und der Länge nach gespalten, d. h. mit einer bogenartigen Hauptader versehen, die sich fortwährend verengt, auch theilt und beinahe das Ende des Streifens erreicht. Die Ränder der Streifen sind gewöhnlich schön umsäumt. Die Hauptader kann staubfrei, ja sogar mit Schwefelpulver beladen sein, es hängt das eben von der Schnelligkeit der Bestäubung und davon ab, ob die Metallspitzen schnell zurückgezogen wurden oder nicht. Die eben beschriebene Erscheinung kann man besonders gut an solchen Figuren beobachten, die nur einzeln auf der Glasplatte hervorgebracht werden, indem man die äussere Belegung der Leydener Flasche mit dem Stanniol der Glasplatte leitend verbindet und die (mit negativer Electricität geladene) innere Belegung in die vor der Glaswand isolirt aufgestellte Metallspitze entladet. Die so entstandenen Figuren sind ausserordentlich interessant (Taf. VII Fig. 5), haben oft 20—30 cm im Durchmesser und sind gewöhnlich noch mit einem positiven Schleier und Ringe umgeben. Sie bestehen aus 35—40 Streifen, die um den Mittelpunkt der Figur zusammenschmelzen und nur an den Rändern auseinander laufen. Die Hauptadern dieser Figuren bestehen aus fünf bis zehn feinen und nur mit einer Lupe bemerkbaren, verschiedenartig gefärbten Fäden, welche bei starker Entwicklung glatt gekämmten Haarflechten gleichen. Die Ursache mag wohl in den von der Metallspitze fortgerissenen und anfangs im gasförmigen Zustande gewesenen, später aber zu kleinen Kegelchen sich condensirten Metaldämpfen zu finden sein. Die Streifen selbst sind eine Folge der gleitenden Metaldämpfe, der hübsche weisse Schleier um die Figur herum ist der fortgeschleuderten Luft zuzuschreiben, und endlich der grosse, meistens neutrale Ring ist eine Folge der electrischen Strahlung. Der Durchmesser dieses Ringes kann bei starken Ladungen der Flasche 50—60 cm betragen. Um ihn zu erhalten, muss die Glasplatte vor dem Versuche gut erwärmt werden und die Bestäubung sehr rasch geschehen, übrigens kann er von der Figur auch getrennt werden, wenn man die Metallspitze weit genug von der grossen Glasplatte entfernt und so die Flasche entladet; dann ist er

aber auch viel leichter hervorzubringen; am sichersten bekommen wir ihn jedoch auf mit heissem Wasser gefüllten Glaskolben.

Ebenso interessant ist die auf letztere Art hervorgebrachte positive Figur, deren Durchmesser auch 50—60 cm betragen kann. Sie hat nie einen Ring um sich, gleicht übrigens so sehr der Fig. 3, dass ich eine Abbildung derselben beizufügen für überflüssig halte. Jedoch muss hier besonders hervorgehoben werden, dass die grossen Aeste dieser Figur um ihren Mittelpunkt verwaschen sind und an ihrem unteren Ende entweder staubarm oder staubfrei oder aber auch mit Mennige behaftet erscheinen, wogegen ihre obere Hälfte weiss, resp. gelb ist. Die Aeste können also zur Hälfte negativen und zur Hälfte positiven Charakter haben, was natürlich nicht anders erklärt werden kann, als dass auf diese Figur aus der Umgebung (Luft) entgegengesetzte, vertheilte Electricität strömen musste.

Diese Thatsache ist sehr wichtig, denn nur mittelst ihrer wird es uns später möglich sein, die eigenthümlichen Erscheinungen beim Gleiten der electrischen Funken zu erklären.

Wir haben es hier immer mit einer Mittelfigur zu thun, bei welcher alle charakteristischen Erscheinungen wenigstens theilweise entwickelt auftreten. Die eine oder die andere Erscheinung kann durch Kunstgriffe begünstigt werden, was aber gewöhnlich auf Kosten einer anderen Erscheinung geschieht. Es ist übrigens beinahe unmöglich, diese Figuren wegen ihrer ausserordentlichen Mannigfaltigkeit ganz genau zu beschreiben, weshalb ich nur noch darauf hinweisen will, dass man überraschend schöne Figuren dieser Art auf grossen (4—5 l Inhalt) mit heissem Wasser gefüllten Glaskolben sehr leicht erhält, wenn man denselben zwischen die Electroden eines Henley'schen Ausladers diametral stellt und zwischen diesen die Flasche entladet. Bei Anwendung des Kolbens kann auch die Bestäubung viel langsamer und bequemer geschehen. Er wird nie durchbrochen, ausser wenn wir den Versuch so anstellen, dass wir die eine Belegung der Leydener Flasche mit dem Wasser leitend verbinden. Auch auf Glasplatten

ohne Belegung lassen sich die Figuren sehr schön hervor-  
rufen, wenn man sie zwischen zwei Spitzen aufstellt und die  
Flasche entladet. Dann erhalten wir auf der einen Seite  
der Glastafel eine sehr schöne positive und auf der anderen  
eine negative mit allen ihren Einzelheiten. Diese recht  
interessanten Figuren sind ihrer Grösse nach gleich, allein  
ihre Aeste laufen doch in verschiedenen Richtungen.

Die auf Glasplatten neben einander entstandenen  
Figuren sind ihrem Flächeninhalte nach nur wenig ver-  
schieden, wenn wir alle Nebeneinflüsse beseitigen, was am  
leichtesten erzielt werden kann, wenn wir eine geladene  
Leydener Flasche auf einen guten Isolator stellen und sie  
mittelst zweier Spitzen auf eine etwa 0,3 qm grosse und  
unten mit Stanniol bedeckte Glasplatte entladen.

Dieses Resultat weicht von den Beobachtungen von  
Riess<sup>1)</sup> ab, wonach die negative Figur nur 0,143 von  
dem Flächeninhalte der positiven Figur haben würde. Dass  
Hr. Riess einen so grossen Unterschied fand, mag wohl  
darin liegen, dass er seine Versuche nur auf sehr kleinen  
Platten anstellte, wo also der Uebergang und die Ausgleichung  
der beiden Electricitäten nicht genug verhindert war.

Hr. Bezold<sup>2)</sup> gibt ganz andere Resultate an.

Ueber das Gleiten electrischer Funken, mit Be-  
rücksichtigung der Nebenerscheinungen. — Fig. 3  
und 4 Taf. VII zeigen, wie die positive und negative Figur  
gleichzeitig nebeneinander auf einer Glastafel entstehen, deren  
Rückseite mit Stanniol belegt ist. Stellen wir die zwei als  
Electroden dienenden Metallspitzen so nahe aneinander, ohne  
sonst etwas an dem Versuche zu ändern, dass die Entladung  
eine gleitende wird; d. h. dass die entgegengesetzten Elec-  
tricitäten sich mit einander ausgleichen können.<sup>3)</sup> Die auf  
diese Art entstandene Fig. 6 Taf. VII ändert im Vergleiche  
zu Fig. 3 und 4 ihren Charakter so ausserordentlich, dass  
wir auf den ersten Blick ersehen, dass hier eine ganz be-

1) Riess, Lehre v. d. Reibungselectr. 2. § 745 u. 746.

2) Bezold, Pogg. Ann. 144. p. 354. 1871.

3) Antolik, Pogg. Ann. 154. p. 14. 1875. u. Wied. Ann. 3. p. 483. 1878.

sondere Entladung vor sich ging. Der gekräuselte Rand der positiven Figur ist von aussen strahlig und von innen glatt, und es haftet an ihm eine dicke Schicht von Schwefelpulver. Um den Rand herum läuft noch eine staubfreie Schicht, und diese umgibt endlich ein sehr zarter und mit Mennige bedeckter, schattenartiger Saum. Vom Mittelpunkte der Figur, wo also die positive Electricität aufschlug, breitet sich eine gleichmässige Mennigefläche nach allen Seiten und füllt den ganzen inneren Raum der Figur aus, berührt jedoch den Rand derselben nicht, weil vor diesem ein staubfreier und mit ihm parallel laufender Zwischenraum sich entwickelt. Bei schwächeren Entladungen ändert sich die Figur insofern, als von den äusseren Schwefelrändern in die Mennigefläche verengte Schwefelfransen greifen, die oft bis an den Mittelpunkt der Figur reichen. Der kleine positive Stern um den Mittelpunkt der Figur ist infolge des electrischen Rückschlages entstanden, der, wie schon erwähnt wurde, eine die Entladung begleitende, aber nicht hierher gehörende Erscheinung ist.

Der Rand der negativen Figur ist ovalzackig, mit Mennige bedeckt, von aussen glatt und von innen strahlig. Die äusseren Einschnitte des Randes sind durch staubfreie, aber zusammenhängende Curven begrenzt, über welche hinaus ein weisser Schleier sich ausbreitet, der oft mehrere Centimeter breit ist, scharfe Ränder hat und parallel mit dem ovalzackigen Rande läuft; diesem folgt endlich ein weisser, schattenartiger Saum. Vom Mittelpunkte der negativen Figur verbreiten sich nach allen Richtungen ausgezeichnet entwickelte Schwefelverästungen, die wieder bis nahe an die Ränder der Figur sich erstrecken. Zwischen die einzelnen Schwefeläste greifen von dem äusseren Mennigerande ausgehende Mennigefransen fast bis zu dem Mittelpunkte ein. Die einzelnen Schwefeläste sind von den Mennigefransen durch staubleere Zwischenräume scharf getrennt.

Die Funkenbahn selbst ist durch scharf begrenzte, breite Streifen charakterisirt; auch bemerken wir sogleich, dass der Funke die Ränder beider Figuren durchbrochen hatte. Die Vereinigungsstelle der entgegengesetzten Electricitäten tritt

deutlich hervor. Die in der positiven Figur liegende, längere Hälfte des Funkenweges hat ein runzliges Aussehen und ist mit wenig Mennigestaub bedeckt, während die in der negativen Figur gelegene und immer kleinere Hälfte der Funkenbahn mehr glatt, staubarm und zugleich mit zwei breiten, parallelen Schwefelbändern umgeben ist.

An der Vereinigungsstelle, wo die Funkenbahn schnell ihren Charakter ändert, finden wir entweder ein einfaches oder V-förmiges, staubleeres Fleckchen, welches darauf hindeutet, dass die beiden Electricitäten sich an dieser Stelle ausgeglichen haben.

Diese Ansicht habe ich schon vor einigen Jahren<sup>1)</sup> ausgesprochen und finde sie durch die Versuche von Hrn. H. Schneeбели<sup>2)</sup>, Hr. A. Peters<sup>3)</sup>, Hr. G. Wiedemann<sup>4)</sup> und Hr. V. Dvořák<sup>5)</sup> bestätigt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass im ersten Augenblicke der Entladung die Fig. 6 Taf. VII vollkommen der Fig. 3 und 4 gleicht, aber schon im nächsten Augenblicke nach der Ausgleichung müssen die auf dem Stanniol der Glasplatte vertheilten Electricitäten sich auch ausgleichen, wodurch der auf der Stelle der Figuren zurückgebliebene Ueberschuss der Electricität einen Augenblick sich selbst überlassen bleibt und deshalb auf sich selbst abstossend wirkt, d. h. vom Mittelpunkt der Figuren sich gegen die Ränder drängt, wodurch das Innere der Figuren neutral wird. Allein im ersten Augenblicke vertheilte die auf die Glastafel überströmte Electricität in ihrer Umgebung, namentlich in der Luft, electrische Ströme, von welchen die näher gelegenen und entgegengesetzten auf das Innere der Figuren herabstürzen; d. h. kurz gesagt: die innere Fläche der Figuren bedeckt sich mit der oberhalb in der Luft vertheilten Electricität. Die Ränder der Figuren haben soviel Ueberschuss an Elec-

1) Antolik, Pogg. Ann. 154. p. 15. 1875. u. Wied. Ann. 3. p. 484—489. 1878.

2) Schneeбели, Carl's Repert. 9. p. 405. 1875.

3) Peters, Pogg. Ann. 156. p. 402. 1875.

4) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 158. p. 36 u. 261. 1876.

5) Dvořák, Wied. Ann. 9. p. 508. 1880.

tricität, dass sie von der in der Umgebung vertheilten Electricität nicht neutralisirt werden können.

Die Ansicht, dass die zwei entgegengesetzten Electricitäten wechselseitig über die Ausgleichungsstelle hinübergleiten, abgesehen von den Metaldämpfen, und so das Innere der Figuren entgegengesetzt electrisch machen würden, widerspricht den Begriffen, die wir über die beiden Electricitäten haben. Ich meines Theils schliesse mich der von Hrn. Riess<sup>1)</sup> noch vor kurzem ausgesprochenen dualistischen Theorie an. Hr. Riess sagt: „Das Vorhandensein zweier wesentlich verschiedenen Electricitäten und ihr Fortschreiten nach entgegengesetzter Richtung bei der Entladung, also die den electrischen Erscheinungen bisher allein genügende Vorstellung der Entladung scheint mir durch die schwachen Funken eine neue Stütze mehr erhalten zu haben.“

### VIII. *Darstellung longitudinaler und transversaler Wellen durch Projection; von Robert Weber.*

Zur Darstellung der verschiedenen Wellenbewegungen sind schon mehrfach Vorschläge gemacht worden und auch die meisten von ihnen zur Ausführung gelangt. Ich erinnere nur an die Wellenapparate von Plücker, Mach, Wheatstone, Gerling, Crova, Fessel<sup>2)</sup>, Terquem.<sup>3)</sup>

Die zahlreichen bisherigen Vorschläge scheinen mir durch ihre Zahl zweierlei zu beweisen, einmal, dass das Bedürfniss nach einer Wellenmaschine für den Unterricht gross und allgemein ist, und sodann, dass jedem der Vorschläge gewisse Mängel anhaften. Gerade diese letzteren sind einer allgemeinen Verbreitung der Apparate hinderlich.

Wesentlich zwei Sachen sind durch einen Wellenapparat

1) Riess, Abhandlungen II. p. 114. 1879.

2) Fessel, Pogg. Ann. 78. p. 421. 1849; 132. p. 174. 1867; 105. p. 175. 1858.

3) Terquem, Mémoires de Lille, 1873.



zur objectiven Darstellung zu bringen, als für die Wellenbewegung charakteristisch, nämlich erstens die Form der Welle, d. h. die Darstellung der gegenseitigen Lage derjenigen schwingenden Theilchen, welche im Ruhezustande in irgend einem Zeitmoment in einer Geraden liegen; zweitens die Bewegung der Welle, d. h. die Darstellung dieser Lagen für eine Reihe aufeinander folgender Zeitmomente, sodass jedes Theilchen die ihm eigenthümliche geradlinige Bewegung macht.

Der Apparat, wie ich ihn vorschlage, ist ein Zusatzapparat zu jedem Projectionsapparat, Skioptikon u. s. f.; er soll also die Grösse des Rahmens haben, welcher eines der zu projecirenden Bilder fasst.

Für die Darstellung transversaler Wellen hat der Rahmen zwei Platten. Die eine derselben enthält gezeichnet — durchsichtig auf undurchsichtigem Grunde — diejenigen Wellenformen, welche zur Anschauung gebracht werden sollen; eine nämliche Platte also drei bis sechs verschiedene Wellen. Diese Platte soll im Rahmen ihrer Länge (20 bis 40 cm) nach verschiebbar sein. — Die zweite Platte, welche der Rahmen trägt, ist in diesem fest und nur etwa 8 cm lang und ebenso breit. Sie enthält ein System einfacher paralleler Linien, welche senkrecht zur Bewegungsrichtung der ersten Platte, also senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Wellen stehen sollen. Die Entfernung zwischen zwei aufeinanderfolgenden dunkeln Linien soll gleich sein der Dicke einer dieser Linien, und gleich sein der Dicke einer der Wellenlinien. — Liegen die beiden Platten hintereinander, so wird jede Welle durch eine Reihe von Punkten dargestellt, und ändert sich die Lage der ersten Platte der zweiten gegenüber, so ändert sich auch die Reihe der dargestellten Punkte. Diese selbst aber erhalten, durch optische Täuschung, eine Bewegung senkrecht zur Richtung der Welle.

Da die Handhabung eines solchen Rahmens sehr bequem ist, so würde es sich empfehlen, deren mehrere zu haben, und etwa folgende fünf Wellengruppen darzustellen:

Drei Wellen, übereinander liegend, welche Amplitude und Wellenlänge charakterisiren sollen; also die erste Welle



mit der Amplitude  $= a$  und der Wellenlänge  $= \lambda$ , die zweite mit  $2a$  und  $\lambda$ , die dritte mit  $a$  und  $2\lambda$ . (Taf. VI Fig. 3<sub>a</sub>.)

Ein zweiter Rahmen könnte vier verschiedene Wellen enthalten, alle mit gleicher Amplitude, jedoch mit Wellenlängen, die im Verhältniss stehen etwa wie 4:5:6:8. (Taf. VI Fig. 3<sub>b</sub>).

Ein dritter Rahmen enthielte zwei resultirende Wellen mit ihren Componenten, etwa die Resultirende der Wellen, deren Längen im Verhältniss von 4:5 stehen, und die Resultirende zweier fast identischer Wellen. (Taf. VI Fig. 3<sub>c</sub> und 3<sub>d</sub>.)

Endlich zwei weitere Rahmen wären der Erklärung der Interferenzen zu widmen, indem ersterer die Resultirenden enthielte, wenn die Verschiebungen der Wellen  $\lambda/8$  und  $2\lambda/8$  sind; letzterer aber die resultirenden Wellen mit deren Componenten, wenn diese bezüglich um  $3\lambda/8$  und  $4\lambda/8$  gegeneinander verschoben sind. (Taf. VI Fig. 3<sub>e</sub> u. 3<sub>f</sub>.)

Bei der Darstellung longitudinaler Wellen kann man sich darauf beschränken, die Bewegung eines Gases in einer unendlichen Röhre zur Anschauung zu bringen. Dieses kann aber geschehen mit einem Apparate von der Grösse des vorbeschriebenen. Der Rahmen hat jetzt zwei identische, gegeneinander bewegliche Platten zu führen. Auf jeder Platte lässt man einen (bezüglich mehrere, wenn mehrere Wellen sind) Streifen von 1 cm Breite durchsichtig, welcher sich der ganzen Platte entlang zieht. Auf diesen Streifen zeichnet man eine Reihe ganz regelmässiger Verdichtungen und Verdünnungen (Taf. VI Fig. 3<sub>g</sub>), welche allmählich ineinander übergehen und nicht stark ausgedrückt sind. Dies lässt sich wohl am besten durch Photographiren einer grossen, gut ausgeführten Zeichnung herstellen. Eine Platte kann bequem drei bis vier solcher Streifen enthalten. Zwei genau gleiche Platten werden hintereinander gelegt, sodass die nämlichen Streifen aufeinander zu liegen kommen. Die Bewegung der einen Platte oder die Bewegung beider in entgegengesetztem Sinne erzeugt das Bild einer longitudinal schwingenden Luftsäule.

Auf einem Rahmen lassen sich leicht die drei Wellen anbringen, welche dem Dreiklang entsprechen.

Durch Anwendung von vier Platten lassen sich auch die Interferenzen longitudinaler Wellen darstellen. Von diesen vier Platten haben je zwei dieselbe Bewegung zu machen und sind daher zu verbinden. Taf. VI Fig. 3<sub>h</sub> gibt einen Durchschnitt durch die Anordnung. Darin ist weiss gelassen, was durchsichtig sein soll. Die Platten I und II enthalten jede bei *A* und *B* zwei Reihen jener Verdichtungen und Verdünnungen, alle vier sind identisch. In solcher Weise erzeugen sie in *A* und *B* dieselbe Welle. Ebenso geben die Streifen bei *B* und *C* auf den Platten III und IV identische Wellen. Diese Wellen sind ausserdem identisch mit denjenigen bei *A* und *B*. Je nach der Lage der Platten III und IV zu den Platten I und II wird die Welle bei *C* dieselbe sein und dieselbe Phase haben wie die Welle bei *A*, oder aber nicht. Im ersteren Falle zeigt sich bei *B* die Resultirende als von gleicher Phase wie die Wellen bei *A* und *C*. Im anderen Falle wird die Resultirende immer von *A* und von *C* verschieden sein, und zeigt für eine gewisse Stellung von *A* und *C* eine vollständige Interferenz.

Damit ein nämlicher Apparat alle Phasen der Interferenz zeigen kann, muss er ausser der grossen Bewegung von II und IV vor I und III noch eine Verschiebung der III gegen I und der IV gegen II bis auf eine halbe Wellenlänge gestatten.

Der vorgeschlagene Apparat hat wohl allen anderen Apparaten gegenüber den Vortheil, gleichzeitig mehrere Wellen von beliebiger Form und Amplitude und von ganz bestimmtem Verhältniss der Wellenlängen darzustellen, ohne die Grösse und die Kosten derselben zu erreichen. Als Mangel lässt sich ihm nachsagen, dass er nur Wellen von beschränkter Länge liefert.

Neuchâtel, Nov. 1881.

# IX. Zur Theorie der stationären Bewegung; von S. Oppenheim.

Es sei im Nachfolgenden ein Princip aufgestellt, nach welchem die Gesetze der stationären Bewegung, wie sie zuerst Clausius behufs einer Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf mechanische Grundsätze abgeleitet hat, sich in kürzerer Weise ergeben.

Bezeichnen wir nämlich mit  $i_1, i_2$  die Perioden der stationären Bewegung, diesen Ausdruck im Sinne von Clausius' Entwicklungen genommen, ferner mit  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots$  die Componenten der Bahnlängen der bewegten Punkte, bezogen auf drei rechtwinkelige Coordinatenachsen, und mit  $\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2 \dots$  die Componenten ihrer mittleren Geschwindigkeiten, so wollen wir:

$$(1) \quad \frac{x_1}{i_1} = \dot{x}_1, \quad \frac{x_2}{i_2} = \dot{x}_2 \dots \quad \frac{y_1}{i_1} = \dot{y}_1, \quad \dots \dots$$

u. s. w. setzen. Die nothwendige Bedingung hierzu ist, dass wir die Bewegung von einem bestimmten Augenblicke  $t = t_0$  an betrachten, für welchen die entsprechenden Werthe der anderen Grössen sämmtlich verschwinden. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, und seien  $(x_1), (y_1), (z_1), (x_2), (y_2), (z_2) \dots$  die entsprechenden Werthe der  $x_1$  und  $y_1, z_1$  u. s. w. für die Zeit  $t = t_0$ , dann setzen wir:

$$\frac{x_1 - (x)}{i_1} = \dot{x}_1, \quad \frac{x_2 - (x_2)}{i_2} = \dot{x}_2 \dots$$

und analog für  $y$  und  $z$ .

Die mittlere lebendige Kraft ist somit:

$$T = \sum \frac{m_i}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2).$$

Die Summation erstreckt sich über alle materiellen Punkte, die den Körper zusammensetzen. Durch die Gleichungen (1) geht dieselbe über in:

$$T = \sum \left( \frac{m_i}{2 i_1^2} (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) \right),$$

ist also eine homogene quadratische Function der Grössen  $x, y, z$ , und nach einer bekannten Eigenschaft derselben erhalten wir:

$$(2) \quad 2T = \sum \left( x_1 \frac{\partial T}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial T}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial T}{\partial z_1} \right).$$

Das Princip der Erhaltung der Energie:

$$T - U = \text{Const.},$$

unter  $U$  den Mittelwerth des Potentials der auf die discreten Punkte wirkenden äusseren Kräfte verstanden, — liefert hierzu die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x_1} - \frac{\partial U}{\partial x_1} &= 0, & \frac{\partial T}{\partial x_2} - \frac{\partial U}{\partial x_2} &= 0, \\ \frac{\partial T}{\partial y_1} - \frac{\partial U}{\partial y_1} &= 0, & \frac{\partial T}{\partial z_1} - \frac{\partial U}{\partial z_1} &= 0 \text{ u. s. w.,} \end{aligned}$$

welche, in (2) eingesetzt:

$$(3) \quad T = \frac{1}{2} \sum \left( x_1 \frac{\partial U}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial U}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial U}{\partial z_1} \right)$$

geben, einen Satz, welchen Clausius als den Satz vom mittleren Virial bezeichnet.<sup>1)</sup>

Bezeichnen wir ferner mit:

$$\frac{dE}{dt} \delta i$$

eine Aenderung der totalen Energie, hervorgerufen dadurch, dass an Stelle der ursprünglichen Bewegung eine veränderte tritt, d. h. im concreten Falle, hervorgerufen durch eine Zufuhr oder Wegnahme von Energie, setzen somit:

$$\frac{dE}{dt} \delta i = \frac{dT}{dt} \delta i + \frac{dU}{dt} \delta i = \frac{dT}{dt} \delta i + \sum \left( \frac{\partial U}{\partial x_1} \dot{x}_1 + \frac{\partial U}{\partial y_1} \dot{y}_1 + \frac{\partial U}{\partial z_1} \dot{z}_1 \right) \delta i,$$

so geht diese Gleichung mit Rücksicht auf (1) über in:

$$\frac{dE}{dt} \delta i = \frac{dT}{dt} \delta i + \sum \left( \frac{\partial U}{\partial x} x + \frac{\partial U}{\partial y} y + \frac{\partial U}{\partial z} z \right) \frac{\delta i}{i},$$

und mit Rücksicht auf (3) in:

$$\frac{dE}{dt} \delta i = \frac{dT}{dt} \delta i + 2T \frac{\delta i}{i}, \quad \text{oder:}$$

$$(4) \quad \delta E = \delta T + T \delta \log i^2,$$

die Gleichung, welche als der mechanische Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie betrachtet wird.<sup>2)</sup>

1) Clausius, Pogg. Ann. 141. p. 125. 1870.

2) Clausius, Pogg. Ann. 142. p. 442. 1871.